# PRACE

# Centralnego Laboratoryum Cukrowniczego

## w roku 1905.

PODAŁ

Dr. Leon Nowakowski.

WARSZAWA.
Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3/5.
1906.

# PRACE

# Centralnego Laboratoryum Cukrowniczego

## w roku 1905.

PODAŁ

Dr. Leon Nowakowski.



WARSZAWA.
Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3/5.

1906.

Дозволено Цензурою.
Варшава, 5 Февраля 1906 года.

Podając do wiadomości publicznej szereg prac, wykonanych w roku ubiegłym w naszem Laboratoryum Cukrowniczem, przypomnieć musimy, iż instytucya ta, powołana do życia zbiorowemi siłami właścicieli kilkudziesięciu cukrowni Królestwa Polskiego, ma za zadanie choć w części wypełnić brak w naszym kraju wszelkich naukowych pracowni i stacyj doświadczalnych do badań samodzielnych i przychodzenia z pomocą poszczególnym gałęziom przemysłu krajowego. Pomimo szczupłych środków, jakimi w ostatnich latach Laboratoryum rozporządzać może, pracownia nasza, zarówno jak i Stacya Rolniczo-Cukrownicza w Jeżówce, z której oddzielne wydawane są sprawozdania, rozwija się powoli ale stale. Rok ubiegły z natury rzeczy nie sprzyjał bynajmniej, z powodu burzliwych wydarzeń zewnętrznych, cichej pracy naukowej i spokojnym pracom laboratoryjnym. Mimo to z przyjemnością stwierdzić możemy wzrost zainteresowania ze strony cukrowni krajowych, które coraz częściej zwracają się do Laboratoryum naszego z żądaniem analiz i ekspertyz, oraz zleceń, wymagających obszerniejszych wiadomości i rutyny. Prócz tego z usług pracowni korzystało w roku sprawozdawczym kilkudziesięciu klientów, bliżej lub dalej z przemysłem naszym zespolonych, oraz kilkunastu praktykantów, którzy tu przygotowywali się do pracy w cukrownictwie.

Poniżej podajemy w całości referaty opracowane w Laboratoryum w roku ubiegłym i szczegółowe wyniki i sprawozdanie z biegu robót, zaznaczając, że Laboratoryum nasze stoi zawsze otworem dla wszystkich cukrowników, którzy pragną samodzielnie jakikolwiek temat opracować i wszelkiemi rozporządzalnemi siłami gotowem jest do usług dla dobra cukrownictwa krajowego w zakresie swych celów i zadań.

# O sucharach cukrowych.

Minęły już te czasy, kiedy w cukrze ceniono tylko słodycz, a pokarmy, słodzone cukrem, uważane były za potrawy luksusowe. Dziś, dzięki licznym pracom fizyologów, stwierdzono użyteczność i konieczność używania cukru dla podtrzymania sił żywotnych organizmu, wytworzenia w nim ciepła, oraz utrzymania energii życiowej. Nie sposób wyliczać tu szeregu tych prac, niepodobna jednakże nie zatrzymać się nad niektóremi z nich, dla zrozumienia istotnej wartości sucharów, otrzymywanych sposobem Józefa Natansona.

Jak wiadomo, organizm w celu utrzymania życia winien być zasilany przez białko, tłuszcz, węglowodany, pewne sole nieorganiczne i wodę. Zadaniem białka jest odnowa tkanki komórkowej. Aby cel ten osięgnąć, spożyte białko pod wpływem soku żołądkowego przechodzi w propeptony (albumozę) i peptony, a po rozpuszczeniu się w wodzie, wessane zostaje przez błonę śluzową kiszek, skąd dostaje się do naczyń krwionośnych i krąży po organizmie. Z naczyń krwionośnych część białka dostaje się do wnętrza tkanek, gdzie zaczynają się tworzyć związki bardziej złożone, które, jako substancya uorganizowana, zostają wcielone w protoplazmę komórek i w ten sposób powodują odnowę i rozmnażanie się ich.

Tłuszcz z żółcią daje emulsyę, która w obecności soków trawiących zmydla się i wtedy, rozpuszczając się w wodzie, zostaje wessana przez błonę śluzową kiszek, gdzie się nanowo odtwarza i przekazana zostaje naczyniom limfatycznym i stąd rozpoczyna krążenie po organizmie.

Węglowodany ulegają również pewnym modyfikacyom. Ciała rozpuszczalne, a więc cukry, wessane bywają wprost przez błonę śluzową kiszek do naczyń krwionośnych, nierozpuszczalne zaś, a więc krochmal, przeobrażają się uprzednio w maltozę lub cukier gronowy.

Tłuszcze i wodany węgla, wessane przez organizm, ulegają rozkładowi na związki prostsze: utleniają się, czyli spalają. Cząstka ich jednak, zwłaszcza, jeżeli jest spożywana w nadmiarze, może być przez ustrój zatrzymana i jako substancya zapasowa przechowana. Węglowodany przeobrażają się wtedy w tak

zw. glikogien, który pod postacią ziarenek przechowywany bywa przeważnie w wątrobie i włóknach mięśniowych. Tłuszcz zaś odkłada się w tkankach, przeważnie w tkance łącznej, tworząc t. zw. tkankę tłuszczową.

Z powyższego wynika, że najistotniejszą potrzebą dla organizmu jest białko, które służy do odnowy komórki i niczem innem zastąpione być nie może. Rola tłuszczów i węglowodanów jest poniekąd jednakowa, zwłaszcza jeżeli wspomnimy, że węglowodany w organizmie są w stanie zamieniać się na tłuszcze. Istotnem ich zadaniem jest podtrzymywanie energii życiowej i wytwarzanie ciepła.

Wprawdzie tłuszcze dostarczają $2^1/_2$ raza więcej energii, aniżeli węglowodany, ale z punktu widzenia hygieny nie jest obojętnem, czy do organizmu wprowadzamy tłuszcz, czy węglowodany, które to ostatnie łatwiej są strawne. Również niejednakowo zachowuje się organizm przy zasilaniu go krochmalem i cukrem. Krochmal zanim przejdzie do krwi musi w organizmie najpierw pod wpływem enzymów zamienić się w maltozę, a następnie dopiero w cukier gronowy i w tym dopiero stanie przechodzi do krwi. Przekształcenie się jednakże krochmalu w związki rozpuszczalne wymaga dłuższego czasu, przez co i proces trawienia krochmalu trwa od 3 do 4 godzin. Inaczej zachowuje się cukier, który jako łatwo rozpuszczalny przechodzi w formie cukru lub cukru przemienionego do krwi i trwanie trawienia cukru ogranicza się mniej więcej do 20 minut.

Takie zachowanie się cukru wobec organizmu ludzkiego zwróciło uwagę hygienistów i lekarzy i wywołało usiłowania, aby cukrowi otworzyć zasłużone pole, krępowane zbyt wysokiemi cenami akcyzowemi. Zwrócono więc przedewszystkiem uwagę na armię, gdzie cukier ze względów handlowych i fiskalnych najłatwiej mógł być zbywany.

W 1898 roku dr. Schumberger ogłasza wyniki doświadczeń swoich, dokonanych na żołnierzach w skutek polecenia Pruskiego Ministeryum Wojny. Do doświadczeń użyty był ergograf Mossa. Żołnierze otrzymywali oprócz zwykłego jadła jeszcze 200 *g* płynu słodkiego, który w pewnych dniach słodzony był 30 *g* cukru, w innych zaś odpowiednią ilością dulcyny. Wyniki otrzymane były nad wyraz interesujące. Cukier przywracał działalność mięśni, gdy tymczasem dulcyna była pod tym względem bezsilna. Dr. Schumberger stwierdza, że cukier użyty w niedużych ilościach przynosi nieocenione usługi tym ludziom, którzy przy pracy narażeni są na znaczne zużycie siły mięśni. Te wstępne doświadczenia zachęciły d-ra Schumbergera do dokonania na szerszą skalę doświadczeń praktycznych w czasie manewrów jesiennych. Obserwacye trwały 38 dni. Pewna liczba żołnierzy otrzymywała codzień, oprócz zwykłego jadła, jeszcze po 10 kawałków cukru, ważących razem około 70 *g*. Wyniki były następujące:

Cukier przez cały czas smakował jednakowo, w czasie marszów uciążliwych tłumił głód i gasił pragnienie. Po spożyciu kawałka cukru następowało ożywcze uczucie, które zmęczonym dodawało siły do przemożenia zmęczenia. Uderzenia pulsu i oddech były krótsze, aniżeli u żołnierzy niekarmionych cukrem. Na zasadzie powyższych doświadczeń lekarz wojskowy przepisał dla każdego

żołnierza użycie co dzień 60 *g* cukru, który spożywali w kawie, napojach słodkich, konserwach lub miodzie.

Podobne doświadczenia, lecz już nie z ergografem Mossa, lecz z kalorymetrem respiracyjnym dokonane były nadzwyczaj dokładnie w Stanach Zjednoczonych na zlecenie właściwych władz. Wyniki dokonanych doświadczeń były następujące:

1) Organizmy słabe, z trudnością trawiące krochmal lub nie mogące go strawić zupełnie, winny być zasilane cukrem. Cukier w tym wypadku, nie osłabiając organizmu, działa niezwykle dodatnio na działalność mięśni.

2) Cukier, wprowadzony do organizmu w małych dozach i w niezbyt skoncentrowanej formie i w ilościach równoznacznych pracy poniesionej przez mięśnie, ma ze względu na czas trawienia i zwiększenie energii wyższość nad krochmalem.

3) W czasie wielkiego zmęczenia lub wysiłku, wymagającego silnego naprężenia mięśni, spożywanie cukru ze względu na szybkość trawienia, jest znacznie odpowiedniejsze od krochmalu.

Odnośnie ilości cukru, jaką jest w stanie strawić organizm, dotychczas mało robiono prób. Vaughon Harley zauważył, że przy użyciu dziennie 400 *g* cukru następują w organizmie zaburzenia. Inni badacze, stwierdzając dodatnie działanie cukru, jednocześnie utrzymują, że cukier użyty w nadmiarze jest szkodliwy, ponieważ asymilacya cukru nie jest równoznaczną z ilością wprowadzonego cukru, przez co nie może być przyjętą przez organizm. W takim wypadku nastąpi nietylko bezużyteczne zmarnowanie pokarmu, lecz tak nienaturalna eksploatacya organów odchodowych, że organizm musi chorować. Zresztą nadmierna ilość cukru w organizmie ulega szybkiej fermentacyi.

Chauveau w pracy swej nad wartością pożywną tłuszczu i cukru przychodzi do wniosku, że wartość pożywna cukru jest większa, aniżeli tłuszczu. Do wniosku tego Chauveau przychodzi na zasadzie dwóch kryteryi: a) zdolności dostarczania natychmiastowego tej siły, która zużyta została na pracę fizyologiczną i b) wywierania wpływu na odnowę i tworzenie się tych anatomicznych elementów organizmu, które z powodu zużycia siły były zniszczone.

Tych kilka słów, wyżej powiedzianych, wystarczy już do zrozumienia zasadniczych podstaw, na których istotna wartość proponowanych przez p. Józefa Natansona sucharów cukrowych polega.

Wprowadzony do mąki żytniej cukier II rzutu ma więc po wypieku dostarczać szybko potrzebną energię życiową, wyczerpany przez fizyczny wysiłek organizm na nowo do tychże wysiłków czynić zdolnym i dać możność szybkiego i zdrowego trawienia. Suchary są przeznaczone dla armii. Że suchary te odpowiedzą zamierzonemu celowi, nie ulega najmniejszej wątpliwości. Liczne doświadczenia, wspomniane wyżej, świadczą na korzyść wartości pożywnej tych sucharów w przeciwstawieniu do sucharów, otrzymywanych według dotychczasowego sposobu, t. j. zwykłego wypieku chleba z mąki żytniej.

Sposób otrzymywania sucharów według recepty p. J. Natansona jest bardzo prosty. Odpowiednią ilość cukru żółtego 20, 30 lub 40% miesza się dokładnie z mąką, dodaje potrzebną ilość wody i drożdży lub kwasu chlebowego i wypieka się. Po wysuszeniu otrzymują się suchary.

W badaniu drogą chemiczną nad wartością pożywną w ten sposób otrzymywanych sucharów zajęła mnie przedewszystkiem kwestya, czy wskutek zwiększenie się ilości węglowodanów przez wprowadzenie wysokoprocentowego cukru nie nastąpi niekorzystny stosunek pomiędzy ciałami bezazotowemi a azotowemi i czy wogóle, sądząc z analizy chemicznej, otrzymane suchary odpowiadać mogą położonym w nim nadziejom. Oprócz tego stwierdzić pragnąłem, jakie procesy chemiczne zachodzićby mogły w chlebie podczas wypieku i czy cukier przekształca się tak, że można go uważać za skażony.

W tym celu przygotowałem mieszaniny mąki żytniej pytlowanej z 10, 20, 25, 30 i 40°/₀ cukru żółtego. Chleb wypieczony tylko z mąki bez cukru nazwano Nr. 1, chleb z 10°/₀ cukru nazwano Nr. 2, z 20°/₀ — Nr, 3, z 25°/₀ — Nr. 4, z 30°/₀—Nr. 5 i 40°/₀ cukru—Nr. 6.

Przygotowanie sześciu rodzajów prób miało na celu stwierdzenie, jaka mieszanina będzie najodpowiedniejszą, a następnie dlatego, że w ten sposób otrzymywano najracyonalniejszą kontrolę dokonywanych doświadczeń

*Zachowanie się białka, tłuszczów i ciał wytrawialnych.* Jak się zachowuje białko, tłuszcze, związki wytrawialne i popioły przed i po wypieku, widać to z załączonych poniżej tablic.

Mieszaniny przed wypiekiem:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej | 12,69 | 11,67 | 10,71 | 9,95 | 9,80 | 8,88 |
| N ogólny . . . . | 1,22 | 1,18 | 1,13 | 1,11 | 0,99 | 0,95 |
| N Stutzerowski . . | 1,07 | 1,02 | 0,91 | 0,81 | 0,78 | 0,68 |
| Białko z N Stutzera . | 6,69 | 6,38 | 5,69 | 5,06 | 4,78 | 4,28 |
| Tłuszczu surowego . | 1,90 | 1,84 | 1,54 | 1,13 | 1,09 | 1,02 |
| Ciał wytrawialnych . | 12,29 | 19,85 | 31,05 | 38,67 | 39,16 | 47,13 |
| Popiołów . . . . | 0,72 | 0,80 | 0,92 | 1,01 | 1,09 | 1,19 |

Wyliczając otrzymane liczby na substancyę absolutnie suchą, wypadnie:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N ogólny . . . . . | 1,39 | 1,33 | 1,26 | 1,23 | 1,09 | 1,04 |
| N Stutzerowski . . . | 1,22 | 1,15 | 1,02 | 0,89 | 0,86 | 0,74 |
| Białko z N Stutzera . | 7,63 | 7,19 | 6,38 | 5,56 | 5,38 | 4,62 |
| Tłuszczu surowego . . | 2,17 | 2,08 | 1,72 | 1,25 | 1,21 | 1,12 |
| Ciał wytrawialnych . . | 14,08 | 22,47 | 34,79 | 42,94 | 43,41 | 51,73 |
| Popiołów . . . . . | 0,82 | 0,90 | 1,02 | 1,12 | 1,21 | 1,30 |

Przyjrzyjmy się otrzymanym liczbom. Przedewszystkiem uderza zwiększenie się ciał wytrawialnych, co nastąpiło wskutek obecności większych ilości dodanego cukru, co widać z liczb:

przy 10% mieszaninie ciał wytrawialnych zwiększyło się o 8,39%
„ 20% „ „ „ „ „ 20,71
„ 25% „ „ „ „ „ 28,86
„ 30% „ „ „ „ „ 29,89
„ 40% „ „ „ „ „ 37,65

Zwiększenie się procentowej zawartości tych ciał nastąpiło kosztem zmniejszenia się azotu ogólnego, azotu Stutzerowskiego, białka i tłuszczów. Stosunek ednakże procentowy tych ciał nie o wiele jest mniejszy.

Jak się zachowują te ciała po wypieku, widać to z załączonych liczb w poniższej tabelce:

*Mieszanina po wypieku na chleb.*

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej . | 5,2 | 2,07 | 2,68 | 2,92 | 2,42 | 1,54 |
| N ogólnego . . . . | 1,37 | 1,22 | 1,20 | 1,09 | 1,04 | 0,93 |
| N Stutzerowskiego . . | 1,23 | 1,12 | 1,10 | 1,01 | 0,98 | 0,87 |
| Białka z N Stutzera . . | 7,69 | 7,00 | 6,94 | 6,31 | 6,13 | 5,44 |
| Tłuszczu surowego . . | 0,94 | 1,01 | 1,05 | 1,11 | 1,19 | 1,32 |
| Ciał wytrawialnych . . | 24,30 | 31,36 | 32,98 | 36,87 | 39,98 | 48,32 |
| Popiołów . . . . . | 0,82 | 1,13 | 1,18 | 1,22 | 1,23 | 1,32 |

Wyliczając powyższe dane na substancyę absolutnie suchą, otrzymamy:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N ogólnego. . . . . | 1,44 | 1,24 | 1,23 | 1,12 | 1,06 | 0,94 |
| N Stutzerowskiego . . | 1,29 | 1,14 | 1,13 | 1,04 | 1,00 | 0,88 |
| Białka z N Stutzera . . | 8,06 | 7,13 | 7,06 | 6,50 | 6,25 | 5,50 |
| Tłuszczu surowego . . | 0,99 | 1,03 | 1,07 | 1,14 | 1,22 | 1,34 |
| Ciał wytrawialnych . . | 25,63 | 32,02 | 33,88 | 37,98 | 40,97 | 49,07 |
| Popiołów . . . . . | 0,86 | 1,15 | 1,21 | 1,25 | 1,26 | 1,34 |

Z załączonych liczb widać, że ogólna ilość azotu podług Stutzera, a więc i białka, pozostała bez zmiany i po wypieku. Drobne różnice, zachodzące w otrzymanych liczbach, należy kłaść na karb błędów analitycznych. Natomiast interesująco przedstawia się zachowanie tłuszczów. Pod wpływem drożdży i wypieku ilość ich zmniejszyła się, lecz w stosunku do dodanego cukru ilość ich po wypieku zwiększa się tak, że 30% mieszanina zawiera jednakową ilość z mieszaniną 30% przed wypiekiem.

Zjawisko to zapewne objaśnić można tem, że część cukru pod wpływem drożdży zamieniło się w tłuszcze [1]). Zamiana ta jednakże nie jest znaczna, ponieważ przy 30% mieszaninie ilość tłuszczów zwiększyła się o 0,23%, przy 40%— o 0,43%.

Odnośnie ciał wytrawialnych widzimy, że pod wpływem wypieku już w chlebie niesłodzonym cukrem zwiększyła się ilość ciał wytrawialnych o 11,55%.

[1]) Tłuszczami nazywam ciała wytrawialne eterem.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| w 10% | mieszaninie | zwiększyła | się | o | 17,94% |
| „ 20% | „ | „ | „ | „ | 19,80% |
| „ 25% | „ | „ | „ | „ | 23,90% |
| „ 30% | „ | „ | „ | „ | 26,89% |
| „ 40% | „ | „ | „ | „ | 34,99% |

Liczby te otrzymano po uwzględnieniu ciał wytrawialnych w chlebie wypieczonym, niezmieszanym z cukrem. Widać z nich, że ilość ich w stosunku do mieszaniny surowej zmniejszyła się mniej więcej o 3%. Po dodaniu zaś do nich ilości ciał wytrawialnych, wynoszących 11,55%, a powodowanych przemianą krochmalu w krochmal rozpuszczalny, dekstrozę i dekstrynę pod wpływem drożdży i wypieku, ilość ta faktycznie będzie większa. Zmniejszenie się ciał wytrawialnych w trzech ostatnich mieszaninach mniej więcej o 3,0% jest ważne ze względu na niedoliczenie się cukru w chlebie wypieczonym, co będzie widać z następnego rozdziału, w którym omawiane będzie zachowanie się cukrów.

Odnośnie soli mineralnych, to takowe zwiększyły się, lecz w stosunku tak nieznacznym, że wpływu na organizm mieć nie mogą.

*Zachowanie się cukrów.* Uwzględniając wodę hygroskopijną w chlebie wypieczonym, wodę higroskopijną w mieszaninie surowej i cukier dodany, powinniśmy w chlebie wypieczonym otrzymać następujące liczby:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej w chlebie | 38,73 | 36,24 | 35,63 | 26,60 | 26,88 | 24,0 |
| Cukru w mieszaninie surowej . . | — | 10% | 20% | 25% | 30% | 40% |
| „ powinno być . . . | — | 7,30 | 14,41 | 20,41 | 24,32 | 33,61 |
| „ w chlebie absolutnie suchym | — | 11,45 | 22,39 | 27,76 | 33,26 | 43,89 |

Ile otrzymano z analizy, widać to będzie z załączonej poniżej tabelki. Wspomnieć jednakże należy, że otrzymane liczby nie mogą być zaliczone do zupełnie dokładnych. Mogą one dawać tylko przybliżone pojęcie o procentowych zawartościach, a to z tego względu, że w mieszaninach tych po wypieku mamy 7 rodzajów cukrów: sacharozę, krochmal, dekstrozę, fruktozę, cukier przemieniony, dekstrynę i prawdopodobnie maltozę. Ponieważ cukry te mają wspólne reakcye i metody analityczne nie pozwalają rozróżniać je w ilościach wagowych, z liczb więc otrzymanych na zasadzie metod porównawczych tylko przybliżone wnioski wyprowadzić można.

Oznaczono więc najpierw polaryzacye, które mogłyby dać przybliżone dane o ilości sacharozy. Polaryzacye te będzie podwyższać obecność dekstrozy i dekstryny, zmniejszać zaś fruktoza i cukier przemieniony. Oznaczono następnie cukier przemieniony sposobem Herzfelda. Liczba ta wyrazi ilość cukru przemienionego, ilość którego będzie podwyższać obecność dekstrozy. Oznaczono następnie cukier z miedzi sposobem Herzfelda. Liczba ta wyrazi ilość cukru, cukru przemienionego i wolnej dekstrozy razem w postaci sacharozy. Następnie oznaczono ilość krochmalu sposobem Märckera. Liczba ta wyrazi całą ilość węglowodanów w postaci krochmalu lub też po przeliczeniu na dekstrozę w formie dekstrozy.

*Mieszanina przed wypiekiem.*

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polaryzacya . . . | — | 5,21 | 8,33 | 17,72 | 24,64 | 34,40 |
| Ciał redukujących | 0,376 | 0,68 | 0,72 | 0,72 | 0,72 | 0,73 |
| *W substancyi suchej.* | | | | | | |
| Polaryzacya . . . | — | 5,89 | 9,33 | 19,68 | 27,32 | 37,76 |
| Ciał redukujących | 0,43 | 0,75 | 0,80 | 0,79 | 0,81 | 0,80 |

Po wypieku rozbiór wykazał następujące liczby:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej . . | 5,2 | 2,07 | 2,68 | 2,92 | 2,42 | 1,54 |
| Polaryzacye . . . . | 12,24 | 9,11 | 13,54 | 16,93 | 17,97 | 18,23 |
| Cukru przemienionego . | 1,69 | 2,35 | 2,73 | 4,78 | 4,81 | 5,87 |
| Cukru z miedzi . . . | 8,49 | 11,82 | 14,34 | 21,7 | 26,59 | 30,47 |
| Ogólna ilość krochmalu | 40,36 | 42,63 | — | 46,67 | 47,93 | 49,66 |
| Toż samo wyrażone w dekstrozie . . . | 50,13 | 52,78 | — | 57,87 | 59,13 | 62,01 |

Po obliczeniu na substancyę suchą wypadnie:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Polaryzacye . . . . . | 12,91 | 9,31 | 13,95 | 17,44 | 18,40 | 18,55 |
| Cukru przemienionego . . | 1,78 | 2,40 | 2,80 | 4,92 | 4,92 | 5,96 |
| „ z miedzi . . . . | 8,99 | 11,95 | 14,83 | 22,35 | 27,25 | 30,94 |
| Krochmalu . . . . . . | 42,57 | 43,53 | — | 48,07 | 48,15 | 50,43 |
| Toż samo wyrażone w dekstrozie . . . . | 52,88 | 53,9 | — | 59,61 | 60,91 | 62,98 |

Przyjrzyjmy się otrzymanym liczbom i postarajmy się wyciągnąć z nich możliwe wnioski. Przedewszystkiem zastanawiający i niepodlegający żadnej wątpliwości jest fakt, że nastąpiła tu znaczna inwersya sacharozy. Najwyższa polaryzacya, jaką otrzymano w 40%-wej mieszaninie, jest 18,55%, gdy tymczasem przed wypiekiem taż sama mieszanina polaryzowała 37,76%. Ponieważ w mieszaninie chleba raczej można się było spodziewać zwiększonej polaryzacyi, ze względu na obecność odczepionej z krochmalu prawoskrętnej dekstrozy i dekstryny, musimy więc przyczynę zmniejszenia się polaryzacyi widzieć li tylko w inwersyi cukru. Przy 10%-wej mieszaninie (Nr. 2) polaryzacya jest mniejsza nawet o 3,3% od chleba niesłodzonego. Zjawisko to wytłumaczyć można tem, że tu cukier kompletnie jest zinwertowany, zdolność zaś prawoskrętną tego chleba przypisać należy obecności dekstrozy.

Z otrzymanych liczb dla cukru przemienionego, oznaczonego sposobem Herzfeld-Meissla-Hillera, żadnych wnioskow wyprowadzić się nie da, ponieważ metoda ta kompletnie w danym wypadku zawodzi.

Drugiem ważnem i niezwykle interesującem zjawiskiem są liczby, otrzymane przy oznaczeniu cukru z miedzi sposobem Herzfelda. Liczba ta wykazuje w postaci sacharozy ilość cukrów rozpuszczalnych po zinwertowaniu. Odejmując od

otrzymanych liczb 8,99%, t. j. tę ilość, która znajduje się w chlebie wypieczonym niecukrowym, wypadnie, że

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| chleb Nr. 2 | zawiera | cukrów, | obliczonych | na sacharozę, | tylko 2,96 % |
| „ „ 3 | „ | „ | „ | „ | 5,84 „ |
| „ „ 4 | „ | „ | „ | „ | 13,36 „ |
| „ „ 5 | „ | „ | „ | „ | 18,26 „ |
| „ „ 6 | „ | „ | „ | „ | 21,95 „ |

czyli że ogromna ilość cukru uległa przemianie. Przeobrażenie cukru nastąpiło z jednej strony przez działanie drożdży, które prawdopodobnie w mieszaninie tej łatwiej rzucają się na cukier, jako łatwiej strawny, aniżeli krochmal. Z drugiej zaś strony przy wypiekaniu cukier, znajdujący się bliżej powierzchni, karamelizuje się. Jeżeli teraz przypomnimy sobie, że stosunkowo do danego cukru zmniejszyła się ilość ciał wytrawialnych, to zrozumiemy, że zmniejszenie się tych ciał, wynoszące około 3%, jest przyczyną rozkładu cukru na związki lotne, prawdopodobnie kwas węglowy. Lecz straty cukru nie wynoszą 3%, lecz znacznie większą ilość, bo wynoszącą mniej więcej 50%. Znaczy to, że reszta cukru zmodyfikowanego znajduje się w chlebie.

Przyjmując jako najbardziej odpowiednie w danym wypadku oznaczenie cukru sposobem Herzfelda, możemy uczynić próbę wyliczenia ilości cukru zmodyfikowanego:

| | Cukru z obliczenia w chlebie suchym | Cukru z miedzi sposobem Herzfelda po odjęciu 8,99% | Straty cukru |
|---|---|---|---|
| Nr. 2 . . . . | 11,45 | 2,96 | 8,49 % |
| „ 3 . . . . | 22,39 | 5,84 | 16,55 „ |
| „ 4 . . . . | 27,76 | 13,36 | 14,40 „ |
| „ 5 . . . . | 33,26 | 18,26 | 15,40 „ |
| „ 6 . . . . | 43,89 | 21,95 | 21,94 „ |

Straty te, oczywiście, zależne są od sposobu wypiekania, ilości i czasu działających na mieszaninę chlebną drożdży.

Że liczby te zasługują na zaufanie, widać to z liczb, otrzymanych przy oznaczeniu krochmalu. Z danych ilości mąki, otrzymanej procentowej zawartości sacharozy, łatwo wyliczyć, ile każda z mieszanin powinna zawierać krochmalu, lub też po przeliczeniu go na dekstrozę dekstrozy. Liczby będą następujące:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mąki . . . . . . . . . | 100 | 97,04 | 94,16 | 86,64 | 81,74 | 78,05 |
| Cukru . . . . . . . . | — | 2,96 | 5,84 | 13,36 | 18,26 | 21,96 |
| Dekstrozy znaleziono . . | 52,88 | 53,9 | — | 59,61 | 60,91 | 62,98 |
| „ wyliczono . . | — | 54,27 | — | 59,18 | 61,40 | 63,24 |

Liczby otrzymane nie odbiegają od wyliczonych znacznie, zwłaszcza, że omyłka w wadze miedzi strąconej na 1 *mg* już powoduje znaczną różnicę w procentowej zawartości dekstrozy.

W trzech więc ostatnich mieszaninach Nr. 4, 5 i 6 cukru uległo modyfikacyi mniej więcej 50%.

Na zasadzie dokonanych analiz stwierdzono, że w danym wypadku nastąpiły zjawiska:

1) Cukier inwertował się znacznie.

2) „ uległ modyfikacyi w ilości mniej więcej 50% cukru dodanego.

3) „ ten zapewne ulegał przemianie pod wpływem działania drożdży i wysokiej temperatury pieca.

4) Ilość ciał wytrawialnych wzrosła w stosunku do procentowej zawartości cukru. Stosunek ten jednakże nie odpowiadał ściśle do ilości cukru dodanego; był on mniejszy o około 3%. Świadczy to o tem, że w formie gazu kwasu węglowego zaledwie 3% było zniszczone.

5) Białko i azot ogólny był prawie bez zmiany.

6) W stosunku do ilości cukru dodanego wzrastała nieznacznie ilość tłuszczu.

Niezmiernie ważne jest skonstatowanie, czy cukier, ulegając przemianom, ulatnia się w formie $CO_2$, czy też rozkłada się na ciała stałe jadalne. Niestety, na drodze chemicznej zjawisko to daćby się mogło ująć niezmiernie trudno. Wnioskować łatwiej możnaby było z kilku danych otrzymanych, przedewszystkiem z wagi części stałych.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 100 *g* absolutnie suchej mąki | | dało 94,72 *g* absolutnie suchego chleba | |
| 100 „ „ „ mieszaniny Nr. | 2 | „ 88,07 „ „ „ | |
| 100 „ „ „ „ „ | 3 | „ 88,54 „ „ „ | |
| 100 „ „ „ „ „ | 4 | „ 92,50 „ „ „ | |
| 100 „ „ „ „ „ | 5 | „ 93,12 „ „ „ | |

Z liczb tych nie można wnosić, aby zawartość cukru wpływać miała na zmniejszenie się części stałych. Tak samo, jak i przy czystym chlebie bez cukru, także i przy chlebie z cukrem otrzymuje się mniejszą wagę części stałych po wypieku. Lecz wahania się tych ciężarów nie można upatrywać w cukrze, lecz raczej w działaniu drożdży i temperatury.

*Kalkulacya.* W kwestyi przeprowadzenia kalkulacyi, otrzymywanych według sposobu p. J. Natansona sucharów, nie można postawić stałej niezmiennej liczby. Zależy bowiem ona od ceny mąki, która jest ruchoma, zależnie od pory roku i spekulacyi engrosistów, ceny mączki żółtej, na jaką miejscowi fabrykanci zgodzićby się mogli, oraz od stopnia wilgoci mąki sprzedawanej. Przy obliczeniu kosztów przyrządzania sucharów przyjmuję stopień wilgoci taki, jaki był w mące, z którą uskuteczniono doświadczenia, cenę na mąkę przyjmuję taką, jaka była notowana dziś, t. j. dnia 10 listopada (najgorszy gatunek), t. j. 1 rub. za pud, cenę na mączkę żółtą przyjmuję 1 rub. za pud.

Ponieważ 1 *kg* chleba otrzymuje się z:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nr. 1 | — 753 *g* mąki | | |
| „ 2 | — 736,2 „ „ | i | 81,8 *g* cukru |
| „ 3 | — 652 „ „ | i | 163,0 „ „ |
| „ 4 | — 636 „ „ | i | 212 „ „ |
| „ 5 | — 593,6 „ „ | i | 254,4 „ „ |
| „ 6 | — 490,2 „ „ | i | 326,8 „ „ |

cena więc 1 *kg* chleba przy podanej wyżej wilgoci wypadłaby:

Nr. 1 — 4,52 kop. Nr. 2 — 4,90 kop. Nr. 3 — 4,89 kop.
„ 4 — 5,09 „ „ 5 — 5,08 „ „ 6 — 4,90 „

1 *kg* sucharów w stanie wilgoci dopuszczalnej dla sucharów otrzymuje się:

Nr. 1 z 1,68 *kg* chleba, czyli z 1,23 *kg* mąki
„ 2 „ 1,46 „ „ „ „ 1,074 „ „ i 119,4 *g* cukru
„ 3 „ 1,45 „ „ „ „ 0,945 „ „ i 236,4 „ „
„ 4 „ 1,38 „ „ „ „ 0,877 „ „ i 292,6 „ „
„ 5 „ 1,31 „ „ „ „ 0,777 „ „ i 333,3 „ „
„ 6 „ 1,20 „ „ „ „ 0,588 „ „ i 392,2 „ „

czyli cena 1 *kg* sucharów wypadłaby dla:

Nr. 1 — 7,38 kop. Nr. 2 — 7,16 kop. Nr. 3 — 7,08 kop.
„ 4 — 7,02 „ „ 5 — 6,67 „ „ 6 — 5,88 „

Funt więc sucharów kosztowałby:

Nr. 1 — 3,02 kop. Nr. 2 — 2,93 kop. Nr. 3 — 2,90 kop.
„ 4 — 2,87 „ „ 5 — 2,73 „ „ 6 — 2,41 „

Mniejsza cena, jaka wypada dla sucharów bardziej cukrowych, powstaje wskutek tego, że właściwie tańszy jest tu cukier, gdyż posiada mniej wilgoci. Dlatego też z 1 puda mieszaniny otrzymuje się więcej sucharów, aniżeli z 1 puda mąki.

Do tych cen należy jeszcze dodać koszt drożdży i węgla, służącego do wypieku i suszenia sucharów, oraz robociznę i ewentualny zysk.

Pozostaje jeszcze obliczyć koszt, poniesiony przez Państwo dla zaprowiantowania jednego żołnierza na jeden dzień.

Dla przeprowadzenia tego rachunku przyjąć należy, że przeciętny człowiek przy pracy o średniem natężeniu, dla utrzymania równowagi życiowej musi spożyć:

110 *g* białka, 56 *g* tłuszczu i 500 *g* węglowodanów.

Przyjmując powyższe liczby za punkt wyjścia, łatwo wyprowadzić wniosek, ile dziennie żołnierz powinien spożyć sucharów i jaką wartość pożywną one przedstawiają, t. j. ile w spożytym sucharze mieścić się będzie białka, tłuszczów i ciał wytrawialnych. Widać to będzie z poniższej tabelki.

W 500 *g* węglowodanów mieści się:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sucharów . . | 945,5 *g* | 927,6 *g* | — | 838,8 *g* | 820,8 *g* | 793,9 *g* |
| Tłuszczu . . | 9,4 „ | 9,5 „ | — | 9,56 „ | 10,01 „ | 10,63 „ |
| Białka . . . | 76,2 „ | 66,1 „ | — | 54,5 „ | 51,3 „ | 43,6 „ |
| Ciał wytrawial. | 242,0 „ | 297,0 „ | — | 318,6 „ | 336,3 „ | 389,6 „ |
| „ mineral. . | 7,75 „ | 10,7 „ | — | 10,48 „ | 10,3 „ | 10,63 „ |

Obliczenia te uskuteczniono na substancye absolutnie suche.

Przyjmując w sucharach 10% wilgoci, koszt utrzymania żołnierza wypadnie, Nr. 1 — 7,38 kop., Nr. 2 — 7,31 kop., Nr. 4 — 6,48 kop., Nr. 5 — 6,02 kop., Nr. 6 — 5,14 kop.

Na niekorzyść jednakże sucharów przemawia zmniejszenie się ilości białka strawnego. Przy 30%-wej mieszaninie brak ten wynosi 48,7 *g* białka, które żołnierz musi pokrywać innem jadłem.

*Zewnętrzne własności sucharów.* Pozostaje jeszcze poświęcić kilka słów zewnętrznym własnościom sucharów. Przedewszystkiem należy podnieść ich smak. Ostra, nieprzyjemna, paląca słodycz oraz nieprzyjemny zapach mączki żółtej gubią się po wypieku chleba. Suchar, otrzymany sposobem p. Józefa Natansona, jest słodki, lecz nie mdły, przyjemny w użyciu, maskujący kwaskowatość chleba. Suchary najbardziej suche, niezwykle szybko miękną w wodzie i w ten sposób łatwe są do wprowadzenia do organizmu.

Wspomnieć jeszcze należy o jednej bardzo ważnej własności sucharów cukrowych, mianowicie ich odporności na działanie drobnoustrojów, zwłaszcza pleśniaków. Przygotowane suchary cukrowe i niecukrowe zostawione były w bardzo wilgotnem miejscu. Po upływie 4-ch dni na sucharach niecukrowych widać już było w kilku miejscach pleśń. Po upływie tygodnia cały suchar niecukrowy pokryty był zieloną pleśnią. Z sucharów cukrowych jedynie przygotowane z 10 i 20% dodatku cukru zaczęły się pokrywać pleśnią. 25%, 30% i 40% suchary do dzisiejszego dnia, t. j. po upływie 6 tygodni są jeszcze wolne od pleśni. Miejsce, w którem suchary były przechowywane, należało do tak wilgotnych, że cukrzyce zalewane fenolem po upływie pewnego dłuższego czasu całe pokryte były pleśnią. Była więc to bardzo czuła próba na wytrzymałość sucharów względem działania drobnoustrojów i świadczy nadzwyczaj korzystnie o własności antyseptycznej produktów rozkładu cukru w chlebie.

Jeżeli zreasumujemy kwestyę wyżej omawianą, to przedewszystkiem zaznaczyć musimy, że wartość pożywna sucharów cukrowych leży w cukrze, czyli węglowodanie łatwo strawnym, łatwo przyswajalnym przez organizm, łatwo wytwarzającym energię życiową i ciepło oraz ponawiającym siłę mięśni na wysiłki fizyczne zużytą. Organizm ludzki, jako bardziej złożony i mający za zadanie żyć nie tylko w celu przetrawienia spożytych pokarmów, musi otrzymywać je w formie gotowej, nie męczącej organizmu na trawienie. Pod tym względem zasadniczo różni się on od organizmów bardziej prostych, jak roślin i więcej złożonych, jak zwierząt ciepłokrwistych. Rośliny, jak wiadomo, są w stanie żywić się kwasem węglowym, tlenem i azotem, które na drodze syntetycznej przekształcają się powoli w cukier, tłuszcz i białko, służące do wzrostu i życia rośliny. Zwierzęta ciepłokrwiste tej syntezy w organizmie nie są w stanie dokonać. Natomiast są w stanie przetrawiać tak grube pokarmy, jak trawa, otręby i inne rośliny, aby drobne ilości krochmalu i innych substancyi przekształcać w cukier i inne odżywki. Lecz przy trawieniu tem organizm ich ponosi tak wielką pracę, że wiele z tych zwierząt żyje jedynie dla wyszukiwania sobie pokarmu i trawienia go. Człowiek zaś wymaga łatwo strawnych pokarmów i gotowe węglowodany są najbardziej dla niego odpowiednie. I pod tym względem suchary te są ogromnym krokiem naprzód w kwestyi hygieny społecznej.

Ponieważ zaś cukier w nich częściowo rozłożony jest w związki karamelo-

we, częściowo w tłuszcze, częściowo w cukier przemieniony i tylko nieznaczna jego ilość znajduje się w formie niezmienionej, więc z całą słusznością można utrzymywać, że cukier w tych sucharach jest w formie skażonej. Jeszcze i dlatego skażonej, że zapomocą zwykłych środków niepodobna otrzymać cukru dodanego w krysztale.

# O chemicznych czynnikach utrudnionego gotowania.

Niezwykła susza, panująca w roku zeszłym, wzbudzała uzasadnione obawy odnośnie trudności przerobowej buraka. Obawy te ziściły się najzupełniej. Ubiegła kampania obfitowała w nienormalności przerobowe, które w kilku cukrowniach wyraziły się w opornem podgęszczaniu się odcieku pierwszego, utrudnionem gotowaniu się soków w wyparce i warniku oraz burzeniu się i pienieniu soków. Zjawiska te nie miały ciągłości, nie były zależne od geograficznego położenia cukrowni, od większej lub mniejszej kultury plantacyi buraczanej. Gdy bowiem przerób w jednych cukrowniach był normalny, a nawet świetny, w innych położonych zaledwie w promieniu kilku wiorst był niezadawalający, a nawet po pewnym czasie rozpaczliwy. Zjawisko to dotyczyło nietylko nasze cukrownie. Rozpostarło się ono nawet na cukrownie niemieckie, co też z niezwykłą siłą podnoszono na zebraniu cukrowników sasko-turyngskich. Charakter utrudnionego gotowania w ubiegłej kampanii polegał przedewszystkiem na opornem zgęszczaniu się produktu II-go. Oporność ta w Niemczech była tak silna, że w cukrowni „Delitsch" odcieków nie udało się podgęścić i dyrektor dr. Kuntze komunikuje, że w czasie jego 26-letniej praktyki cukrowniczej pierwszy raz mu się zdarzyło spuszczać niegotowane odcieki do zbiornika. Takich zjawisk, o ile mi wiadomo, u nas nie zauważono, jednakże z kilku stron podkreślano w tej kampanii oporne zachowanie się soków w wyparkach i warniku, które doprowadzało do wstrzymania roboty, ponieważ warsztat był zalany.

Te zjawiska pobudzają do głębszego zainteresowania się danym tematem i do omówienia panujących poglądów na daną kwestyę, krytyczny ich rozbiór oraz przypomnienia dorobku naukowego, dokonanego na tem polu.

Jak to powszechnie wiadomo, przyczyna nienormalnego przerobu buraków leży w nienormalnych burakach, a więc w burakach niedojrzałych lub wystrzelonych w nasienniki, albo też w burakach przemarzłych lub zgniłych.

Buraki niedojrzałe są to takie, gdzie warunki wegetacyi wpływają na niedostateczne ukształtowanie się podstawowych dla fabryki substancyi buraka, a więc cukru białka, produktów jego rozkładowych, związków pektynowych oraz mineralnych.

W burakach zaś, wystrzelonych w nasienniki, utworzone już związki uległy rozkładowi, przechodząc jedne do liści lub łodyg nasienia, inne zaś w zmienionej formie pozostają w komórce buraka.

Niestety, mało posiadamy pełnych rozbiorów takich buraków, lecz na zasadzie wiadomych można twierdzić, że buraki niedojrzałe zawierają przedewszystkiem znacznie większą ilość ciał azotowych, aniżeli normalne, gdyż nie zdążają one przejść do liści buraczanych. Buraki takie, podług Herzfelda, zawierają mniejszą ilość ciał pektynowych. Naodwrót buraki, wystrzelone w nasienniki, zawierają znacznie mniejszą ilość ciał azotowych, ponieważ znaczna ich część przeszła do łodyg nasiennych. Natomiast zawierają one dużą ilość związków azotowych rozpuszczalnych, ponieważ białko pod wpływem warunków klimatycznych uległo rozkładowi, wytwarzając amidokwasy.

Odnośnie buraków przemarzłych, a następnie odtajałych, to, jakkolwiek efekt przerobowy jest wspólny, przyczyny są odmienne. Pod wpływem mrozu sok w komórce zamarza, pod wpływem zaś nagle podniesionej temperatury sok taje, rozszerza komórki, powodując pękanie jednych, u innych modyfikuje tak strukturę, że krajanka takiego buraka, dostawszy się do dyfuzora, ułatwia wydzielanie się ciał pektynowych i innych niecukrów.

Tych słów kilka objaśnia, że przyczyna nienormalności przerobowej buraka leży w naturze soku buraczanego. Chemiczna natura tego soku jest, niestety, mało zbadana, ze względu na trudności uchwycenia szeregu niecukrów, ulegających w każdym momencie czasu ciągłym przeobrażeniom. Zresztą i typowe składniki soku, związki pektynowe i białko, które tak ważną rolę odgrywają w fabrykacyi, wciąż jeszcze są dla nas ciałami zagadkowemi.

Chciałbym tu omówić przyczyny utrudnionego gotowania się soków, powodowane nadmierną suszą, co ma bezpośredni związek z ubiegłą kampanią. Przy omawianiu tej kwestyi opierać się będę na pracach, dokonanych przez Jessera, Herzfelda, Rümplera, Andrlika i innych oraz na analizach soków, syropów i cukrzyc, dokonanych niedawno w Centralnem Laboratoryum Cukrowniczem, a które przesłane były przez cukrownię, w której gotowanie w kampanii bieżącej było bardzo utrudnione.

Do czynników chemicznych utrudnionego gotowania należy zaliczyć obecność ciał, które mają własność powiększania kleistości soków. Do ciał tych zaliczyć należy: białko, nucleinę, związki pektynowe oraz sole wapienne.

Jakkolwiek w fabryce, umiejętnie przerabiającej buraki, białko wpływu ujemnego wywierać nie może, ponieważ lwia jego część ścina się i rozkłada pod wpływem ciepła i wapna, to jednakże buraki wyrosłe nienormalnie mogą zawierać tak znaczną ilość białkanów, że zwykła fabrykacya nie będzie w stanie strącić koniecznej ilości białka na stacyi defekacyjnej i soki idące do przerobu mogą obfitować w białko w ilościach szkodliwych dla fabrykacyi. Niestety, nie mamy absolutnie żadnych danych, aby na zasadzie znalezionej ilości białka w sokach saturowanych twierdzić, że dany sok przerabiać się będzie dobrze, czy źle. Wie-

my, że soki po pierwszej saturacyi zawierają od 0,4 do 0,9% białka na 100° Bx'a, lecz liczby te, niestety, nic nie mówią.

Białkany, znajdujące się w sokach buraczanych, występują zazwyczaj w czterech postaciach: 1) nucleinów, 2) białka roślinnego, 3) sernika roślinnego, oraz 4) propeptonów i peptonów.

Podług badań Altmana, Kossela i innych, nucleiny są to ciała, trudno, ale w każdym razie rozpuszczalne w wodzie, bardzo łatwo rozpuszczalne w ługach, składające się z białka i kwasu nucleinowego w formie bezwodników. Pod wpływem ługów lub słabych kwasów nucleiny rozkładają się na swe składniki: na białko i kwas nucleinowy. Ostatni zaś pod działaniem dalszem zasad rozpada się na związki ksantynowe, które Lippmann znalazł w melasie.

Za białko roślinne uważają białkany rozpuszczalne w wodzie, które przy ogrzaniu do $\pm$ 75° C. ścinają się. Białko to, oczywiście, wszystko pozostaje w przegrzewaczach lub w defekacyi i wpływu na dalsze stadya fabrykacyi nie wywiera.

Natomiast znaczny wpływ wywiera białko w postaci sernika roślinnego, które pod wpływem temperatury się nie ścina, pod wpływem zaś temperatury i wapna rozkłada się. W tym związku zapewne leżą główne przyczyny anomalii przerobowych.

Pierwszymi produktami rozkładu białka roślinnego i sernika roślinnego są propeptony, dalszymi — peptony, a ostatecznymi — związki aminowe i aminoamidowe. Związki te są mało kleiste i bezpośredniego wpływu na utrudnione gotowanie wywierać nie mogą. Tworzenie się ich z białka ma charakter reakcyi hydrolitycznej. Tworzą się więc one albo pod wpływem słabych kwasów lub ługów i temperatury, albo pod wpływem działania drobnoustrojów lub enzymów. Białko więc na warsztacie fabrycznym ulega dwom zasadniczym reakcyom: ścinaniu się i rozkładowi Pierwsze uskutecznia się w przegrzewaczach i w defekacyi, drugie w defekacyi i we wszystkich dwóch lub trzech saturacyach. Normalna więc fabrykacya przy przerobie normalnych buraków żadnych przeszkód z powodu białka powodować nie może. Natomiast mogą się one zdarzyć, jeżeli w buraku niedojrzałym znajduje się znaczna ilość sernika roślinnego i do jego rozkładu kompletnego nie było zastosowane należytej ilości wapna. Poniżej podane liczby, otrzymane z analizy odnośnych produktów cukrowniczych, objaśnią zachowanie się białka na stacyach fabrycznych.

Drugim ważnym szkodnikiem przerobu fabrycznego są związki pektynowe. Stulecie już upłynęło od czasu, kiedy pierwszy Payen rozpoczął badania nad temi ciałami, jednakże wyniki dotychczasowe tych prac są tak mało zadowalające, że wciąż jeszcze krążymy w tej dziedzinie po ciemku, opierając się na mniej lub więcej prawdopodobnych hypotezach. Bliższe i praktyczniejsze wiadomości zawdzięczamy Scheiblerowi, który pracą nad kwasem arabinowym czyli metapektynowym wykazał, że kwas ten, jako najbardziej kleisty, jest najbardziej szkodliwy dla fabrykacyi, wreszcie Tollensowi, Flintowi, Krügerowi i Counclerowi, którzy wypracowali ilościową metodę oznaczania związków pektynowych.

Zasadniczą formą tej grupy ciał jest pektoza, która obok celulozy stanowi integralną część ścianek komórki buraka. Pektoza dotychczas nie została izolowana i istnienie jej jest hypotetyczne. W sokach znajduje się ona w formie nierozpuszczalnej i niekleistej parapektyny, która pod wpływem enzymów, zasad lub słabych kwasów przechodzi w związek kleisty, metaarabin (metapektyn), który pod dalszem działaniem tych czynników przechodzi w kwas arabinowy czyli metapektynowy, niezwykle kleisty i najzłośliwszy wróg fabrykacyi prawidłowej. Soki zawierają zmienne ilości związków pektynowych, zależne są one od warunków klimatycznych, w jakich burak wzrastał, od długości i sposobu przechowywania w kopcach oraz od sposobu prowadzenia dyfuzyi. Herzfeld, jak to wyżej było powiedziane, komunikuje, że soki buraków niedojrzałych wykazują mniejszą zawartość ciał pektynowych. Z ilości jednakże znalezionych w sokach pektynowych związków również nie można twierdzić, jak się soki takie będą gotowały. Analiza bowiem chemiczna nie wykazuje szkodliwych pektynów, daje ona ilość ogólną. A wiadomo, że nieznaczna ilość kwasu metaarabinowego będzie nieporównanie silniej utrudniała gotowanie, niż znaczna ilość parapektyny. Dlatego też analiza mieć może względne tylko znaczenie, jest ona raczej tylko środkiem alarmującym przed grożącem niebezpieczeństwem. Przy znalezionych w sokach dużych ilościach związków pektynowych niebezpieczeństwo utrudnionego gotowania jest bardzo silne, ze względu na niezmierną łatwość przeobrażania się parapektyny na kwas arabinowy. Roztwór parapektyny po kilkudniowem staniu całkowicie przechodzi w kwas metapektynowy. Przeobrażenie następuje znacznie szybciej, bo po upływie kilku minut przez działanie nań bardzo rozcieńczonym kwasem mineralnym, a nawet ługami alkalicznymi.

Obecność więc słabych kwasów, choćby przemijających, silnie wpływa na utrudnione gotowanie soków. Kwestya więc ta sprowadza się do jednego kardynalnego założenia, do zaniku alkaliczności soków podczas gotowania.

Kwestya ta nabiera większego znaczenia, jeżeli przystąpimy do omówienia jeszcze jednego czynnika chemicznego, powodującego oporne podgęszczanie się soków, do dosyć szeroko omawianej w ostatnich czasach roli soli wapiennych.

Odnośnie roli soli wapiennych panują nadzwyczaj zmienne poglądy. Jedni bowiem, jak Rümpler, Karcz twierdzą, że sole wapienne stanowczo utrudniają gotowanie, inni znów, jak Polster, odmawiają temu czynnikowi jakiegokolwiek znaczenia. Polster obserwował soki gęste o zawartości wapna 0,03% i 0,28%. Rezultatem tych obserwacyi było stwierdzenie, że w obydwóch wypadkach soki gotowały się również dobrze. Rümpler jednakże wyraża stanowcze przekonanie, że obecność 0,1 *g* CaO w 100 $cm^3$ soku już działa ujemnie i twierdzi, że tylko wapno, nie zaś kwasy organiczne, utrudniają gotowanie, dowodem czego ma być fakt, że zbyt nawapnione soki gęste, zawierające znaczną ilość wolnego wapna, gotują się źle. Wreszcie Lippmann i Claassen wobec roli soli wapiennych zachowują się z rezerwą, upatrując główną przyczynę utrudnionego gotowania w obecności ciał pektynowych oraz białkanów.

Z tych rozbieżnych poglądów trudno wyrobić sobie zdanie właściwe, lecz

każdy praktyk cukrownik przekonał się już aż nadto dotkliwie, że soli wapiennych lekceważyć nie można, że rola ich jest niezmiernie ważna. Wszystkie sole wapienne są mniej rozpuszczalne w wodzie, aniżeli sodowe i potasowe i tu właśnie leży punkt ciężkości całej kwestyi. Podczas odparowania sole wapienne wytrącają się i z chwilą, kiedy ciężar gatunkowy gotującego się płynu stanie się większym od wytrąconych soli, te na powierzchni soku zaczynają tworzyć cienką skorupę. W miarę zwiększającej się ilości strąconych soli wapiennych, skorupa grubieje i wreszcie staje się tak grubą, że para odparowalna nie jest w stanie jej przebić. Następują wtedy zapasy między parą a skorupą; płyn faluje bez żadnego efektu odparowalnego. Wtedy jest tak zwane zimne gotowanie. Wreszcie para przezwycięża skorupę, rozrywa ją, a sok, burząc się i pieniąc, wzlatuje wysoko ponad powierzchnię gotującego się płynu. Następuje wtedy stagnacya w robocie. Soki muszą czekać swojej kolei, a w miarę stania kwaśnieją, psują się, wytwarzając kwas arabinowy i strącając białko. I tu komplikują się zjawiska. Niezdający sobie sprawy skłonny jest upatrywać przyczynę w skutku. Zjawiska takie bywają zaobserwowane względnie wyraźnie podczas gotowania drugiego produktu, niemniej wszakże i przy pierwszym produkcie dają się one wyczuć, jakkolwiek do stopnia wyżej nakreślonego umiejętność kierownika technicznego dopuścić nie może.

Herzfeld analizował skorupę taką i znalazł, że składała się ona z soli wapiennych kwasów, należących do gromady ciał tłuszczowych, kwasu szczawiowego, siarkowego, siarkawego i fosforowego oraz wapnia.

Środkiem dla usunięcia powyższego zjawiska jest dodawanie do soków sody w ilościach nierównoważnych do obecności wapnia. Sodę najlepiej dodawać jest do kotłów trzeciej saturacyi, po uskutecznionej dawce należy silnie płyn zagotować, aby rozłożyć pewne niecukry, a następnie aby soda mogła należycie zetknąć się z wapniem. Wtedy utworzone zamiast soli wapiennych sole sodowe, jako bardziej rozpuszczalne w soku, nie mogą tworzyć skorupy, zatem nie mogą bezpośrednio utrudniać gotowania.

Zachodzi jeszcze kwestya omówienia warunków, w jakich powstają sole wapienne. Odnośnie tej kwestyi istnieje w literaturze cukrowniczej kilka prac, z których najważniejsze są prace Jessera i Andrlika. Otóż najpierw wspomnieć należy, że soki prawidłowo saturowane i pochodzące ze zdrowych i dobrych buraków zawierać będą tylko nieznaczną ilość soli wapiennych, gdy tymczasem zgniłe buraki zawierają zawsze dużą ilość ciał, dających z wapnem trudno rozpuszczalne sole wapienne.

Zasadniczym punktem wyjścia dla tej kwestyi jest zanik alkaliczności soków podczas odparowywania. Zanik alkaliczności jest to ulatnianie się amoniaku oraz tworzenie się kwasów, zdolnych z wapnem dawać sole wapienne. Jesser, który nad tą kwestyą ogłosił wspaniałe prace, znajduje, że przyczyną zaniku alkaliczności jest z jednej strony rozkład cukru, którego produktem są kwasy cukrowe, z drugiej zaś strony ulatnianie się amoniaku. Pierwszej przyczynie autor nie przypisuje zbyt wielkiego znaczenia, ponieważ jest ona raczej efektem nieumiejętności roboty, drugiej zaś poświęca głębsze studya.

W latach nienormalnych buraki zawierają znaczną ilość ciał, pochodzących od rozkładu białka. Ciałami temi są aminy i amidokwasy, a więc asparagina, glutamina, leucyna, tyrozyna i wiele, wiele innych. Jeżeli działamy wapnem np. na asparaginę, to reakcya ta objaśni przyczynę tworzenia się soli wapiennych z następującego równania:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(NH_2) \\ | \\ COOH \end{array} + ca(OH)_2 = \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(NH_2) \\ | \\ COOca \end{array} + H_2O$$

Pod wpływem intensywniejszego działania wapna, następuje reakcya:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(NH_2) \\ | \\ COOca \end{array} + ca(OH)_2 = \begin{array}{l} COOca \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(NH_2) \\ | \\ COOca \end{array} + NH_3$$

Pod wpływem dalszego gotowania z wapnem sól ta, jak Schulze wykazał, rozkłada się na kwas jabłkowy. Wskutek jeszcze energiczniejszego gotowania rozkład ten staje się zupełniejszym, a produktami rozkładu są: amoniak, kwas szczawiowy, octowy i bursztynowy. To, co się dzieje z asparaginą, można rozszerzyć na glutaminę, leucynę, tyrozynę, a zapewne i na wiele innych aminów i amidokwasów.

Andrlik czyni zanik alkaliczności zależnym od stosunku nielotnych zasad nieorganicznych, wyrażonych jako $K_2O$, które pozostają po odtrąceniu zasad, związanych z kwasami organicznymi, wytrawialnymi eterem, do azotu kwasów amidowych. Skalą ilości kwasów amidowych jest zawartość ich azotu. Sole alkaliów kwasów amidowych, nawet kwaśne, wobec fenolftaleiny wykazują reakcyę obojętną. Z reakcyi wypływa, że połowie cząsteczki $K_2O$ odpowiada jeden atom azotu, czyli że na 47 części $K_2O$ wypada 14 części N, stąd też stosunek $K_2O$ do azotu w normalnie gotujących się sokach powinien być 3,3 : 1. Do obserwacyi Andrlika powrócimy jeszcze przy omawianiu analiz soków i cukrzyc, nienormalnie się gotujących.

Powyższe poglądy wyrażone były przez Andrlika na zasadzie analiz soków i cukrzyc, dokonywanych przez Stacyę Doświadczalną w Pradze w latach 1898/9 i 1899/900. Buraki w r. 1898/9 rosły w warunkach niezwykle niekorzystnych. Przez cały okres wegetacyjny panowała długotrwała susza, pod koniec zaś ich wzrostu nastąpiły ulewne deszcze, co powodowało zastój w ich ostatecznym rozwoju. Rok zaś 1899/900 należał do zupełnie normalnych i w przerobie materyału surowego nienormalności nie zauważono.

Analizy tych soków były następujące:

| | Rok 1898/9 | Rok 1899/900 |
|---|---|---|
| N . . . . . . . . . | 0,831 | 0,624 |
| Popioły . . . . . . . | bez zmian | |
| Amidokwasy . . . . . | „ | |
| Stosunek popiołu do N . . | 4,2 : 6,3 (czyli 1 : 1,5) | 5,5 : 7,4 (czyli 1 : 1,34) |
| | Cukrzyce: | |
| Alkaliczność fenolftaleinowa | słaba | znaczna |
| N . . . . . . . . . | 0,452 | 0,370 |
| N amidowy . . . . . | 0,309 | 0,218 |
| Kwasy organiczne, wytrawialne eterem . . | 14,1 $cm^3$ (KOH) | 9,3 $cm^3$ (KOH) |

Liczby te były przeciętne z pewnej ilości dokonanych analiz.

Rzeczą interesującą było dokonanie szczegółowego rozbioru soków i cukrzyc z ubiegłej kampanii, jako jednej z bardziej zajmujących, ze względu na suszę uporczywą, w jakiej buraki wzrastały. Korzystając z uprzejmości jednej z cukrowni w Królestwie, która, zebrawszy próby soków po I, II i III saturacyi, soku gęstego i cukrzyc, przesłała z własnej inicyatywy do Laboratoryum, wykonałem szczegółowe ich rozbiory, które poniżej zamieszczam.

Soki we wspomnianej cukrowni gotowały się w ciągu całej kampanii trudno, zgęszczanie było oporne. Zjawiska te zaczęły występować jaskrawiej po 15 listopada, t. j. z chwilą odwilży po 10-stopniowym mrozie, chociaż buraki (przechowywane wszystkie w odkrytych kopcach) zewnętrzny wygląd miały zdrowy. Gwałtownego przejścia od gotowania znośnego do ciężkiego nie można było zauważyć, ponieważ w tym czasie wypadło produkowanie grubego kryształu, co wymagało wolnego gotowania. Dopiero około 20 listopada trudności wystąpiły w całej pełni i warsztat zaczął się zalewać.

Robota przez cały czas kampanii była następująca: temperatura na dyfuzyi 75°, wody tłoczącej ∾30°. Na I-ej saturacyi sok zagrzany do 80°, zadany ∾2,08% CaO, saturowany na ∾0,12; na II-ej saturacyi wrzutka (mączka żółta i odciek parowany). Sok grzany z 0,13% CaO, saturowany na ∾0,06 i gotowany. Na III-ej saturacyi sok saturowany na ∾0,01 samym $CO_2$ albo z razu $SO_2$, potem $CO_2$ i gotowany. Wyparka stężała normalnie na 45—50, warnik gotował parą żywą normalnie przez 6—8 godz. 750 ctr. cukrzycy: w tem na początku waru do 80 ctr. odcieku rafinadowego i przy końcu waru 90 ctr. odcieku nieparowanego.

Wskutek zauważonych trudności gotowania próbowano różnych zmian: temperatura 65° na dyfuzyi wpływała źle, temperatura 85° nie dała się zastosować, bo wytłoki nie wychodziły z dyfuzorów. Grzano więc, jak dawniej, na 75°. Na I-ej saturacyi rozdzielono dawkę wapna: naprzód grzano z 0,5% CaO, potem dodawano 1,84% CaO. W warniku próbowano różnych sposobów gotowania.

War z dnia 24-go, zaczęty o godzinie 8-ej rano, dał dopiero za 3-cim dociągiem przy średniej próbie wyraźny kryształ; o godz. 12-ej w południe zauważono coraz gorsze gotowanie; o godz. 1-ej dodano ostatni dociąg, a o godz. 2-ej

spuszczono war rzadko ($t = 67$, próżnia 59 *cm*). W nocy dnia 25-go zaczęło się poprawiać. Dnia 26-go przy zbieraniu prób na dyfuzyi utrzymywano temperaturę 75°, na saturacyi I-ej wapno poddawano w dwóch dawkach, na III-ej saturacyi używano tylko kwas węglowy. War, z którego wzięto próbę do analizy, zawierał trochę macierzystego kryształu oraz 80 ctr. odcieku rafinadowego i 90 ctr. odcieku nieparowanego. Gotowanie było znośne, podgęszczanie zaś bardzo utrudnione.

Przy oznaczeniach poszczególnych składników stosowano następujące metody:

Bx. oznaczano piknometrycznie.

Czystość — pozorna.

CaO oznaczano wagowo zapomocą szczawianu amonu.

Różnicę między ogólną ilością wapna a alkalicznością fenolftaleinową nazwano „wapnem związanem".

Azot oznaczano metodą Kjeldahl'a.

Białkany w trzech postaciach: białka, propeptonów i peptonów, oznaczano metodą Rümpler'a przez strącenie zapomocą alkoholu-eteru.

Azot amoniakalny oznaczano przez destylacyę 100 $cm^3$ soku z paloną magnezyą.

Azot w kwasach amidowych oznaczano objętościowo metodą Böhmer'a.

Wyniki analiz poszczególnych soków były następujące:

*Sok po I-ej saturacyi.*

| | Na 100 cz. objęt. | Na 100 cz. wag. | Na 100 cz. stałych |
|---|---|---|---|
| Bx. . . . . . . . . . . | — | 16,01 | — |
| Polaryzacya . . . . . . . | — | 14,60 | — |
| Czystość . . . . . . . . | — | 91,25 | — |
| Alkaliczność . . . . . . . | 0,1260 | — | 0,838 |
| CaO ogólne . . . . . . . | 0,1390 | 0,1480 | 0,925 |
| „ związane . . . . . . | 0,022 | — | 0,087 |
| N ogólny . . . . . . . . | 0,07728 | 0,0824 | 0,514 |
| „ białkowy . . . . . . . | 0,00084 | 0,00089 | 0,0056 |
| „ propeptonowy . . . . . | 0,00084 | 0,00089 | 0,0056 |
| „ peptonowy . . . . . . . | 0,00196 | 0,00209 | 0,0130 |
| „ amoniakalny . . . . . . | 0,0062 | 0,0066 | 0,0413 |
| „ aminowy . . . . . . . | — | — | — |
| „ aminoamidowy . . . . . | 0,0068 | 0,0065 | 0,0404 |
| „ proteinowy razem . . . . | 0,0036 | 0,00387 | 0,0242 |
| Reszta azotu . . . . . . . | 0,0606 | 0,0654 | 0,4081 |
| Pentozanów . . . . . . . | 0,1341 | 0,1429 | 0,892 |
| Popiołów . . . . . . . . | 0,6318 | 0,6735 | 4,21 |
| Stosunek popiołów do N . . . | 8,17 : 1 | 8,17 . 1 | 8,17 : 1 |

### *Sok po II-ej saturacyi.*

| | Na 100 cz. objęt. | Na 100 cz. wag. | Na 100 cz. stałych |
|---|---|---|---|
| Bx. . . . . . . . . . . | — | 17,22 | — |
| Polaryzacya . . . . . . . | — | 15,95 | — |
| Czystość . . . . . . . . | — | 92,62 | — |
| Alkaliczność . . . . . . . | 0,0294 | 0,03149 | 0,1828 |
| CaO ogólne . . . . . . . | 0,0649 | 0,0695 | 0,403 |
| „ związane . . . . . . | 0,0355 | 0,0370 | 0,2202 |
| N ogólny . . . . . . . . | 0,0784 | 0,0839 | 0,487 |
| „ białkowy . . . . . . . | 0,00063 | 0,00067 | 0,0039 |
| „ propeptonowy . . . . . | 0,0C063 | 0,00067 | 0,0039 |
| „ peptonowy . . . . . . . | 0,00164 | 0,00176 | 0,0102 |
| „ proteinowy razem . . . . | 0,0029 | 0,0031 | 0,018 |
| „ amoniakalny . . . . . . | 0,0072 | 0,0077 | 0,0448 |
| N aminowy . . . . . . . | — | — | — |
| „ aminoamidowy . . . . . | 0,00805 | 0,0086 | 0,0501 |
| Reszta azotu . . . . . . . | 0,06025 | 0,0645 | 0,3741 |
| Pentozanów . . . . . . . . | 0,2129 | 0,2280 | 1,324 |
| Popiołów . . . . . . . . . | 0,488 | 0,5226 | 3,03 |
| Stosunek popiołów do N . . . | 6,23 : 1 | 6,23 : 1 | 6,23 : 1 |

### *Sok po III-ej saturacyi.*

Sok ten przyszedł już w stanie zepsutym. Kwasowość jego wynosiła w obliczeniu na—alkaliczność wapienną—0,098. Sok był mętny i niezwykle kleisty. Z tego powodu kilku oznaczeń nie robiono.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bx. . . . . . . . . . . | — | 21,54 | — |
| Polaryzacya . . . . . . | | nie oznaczano | |
| CaO ogólne . . . . . . | 0,1195 | 0,1302 | 0,604 |
| Kwasowość . . . . . . . | —0,098 | — | — |
| N ogólny . . . . . . . | 0,0952 | 0,1038 | 0,482 |
| Białka, propeptonów i pepton. | | nie oznaczano | |
| Proteinów razem . . . . . | 0,0067 | 0,0073 | 0,034 |
| N amoniakalnego . . . . | | nie znaleziono | |
| „ aminowy . . . . . . | 0,00385 | 0,00419 | 0,0194 |
| „ aminoamidowy . . . . | 0,00477 | 0,00517 | 0,0240 |
| Reszta azotu . . . . . . | 0,0796 | 0,0870 | 0,4046 |
| $K_2O$ . . . . . . . . . . | 0,1623 | 0,1769 | 0,753 |
| $Na_2O$ . . . . . . . . . | 0,0327 | 0,0356 | 0,151 |
| Stos. $K_2O$ do N (amidowego) | 3,71 : 1 | 3,71 : 1 | 3,71 : 1 |
| Popiołów . . . . . . . . | 0,616 | 0,671 | 2,86 |
| Stos. popiołów do N ogólnego | 6,47 : 1 | 6,47 : 1 | 6,47 : 1 |
| Pentozanów . . . . . . | 0,2574 | 0,2805 | 1,302 |

*Sok gęsty.*

| | Na 100 cz. objęt. | Na 100 cz. wag. | Na 100 cz. stałych |
|---|---|---|---|
| Bx. | — | 50,9 | — |
| Polaryzacya | — | 47,4 | — |
| Czystość | — | 93,12 | — |
| Alkaliczność | 0,0224 | 0,0277 | 0,0545 |
| CaO ogólne | 0,1612 | 0,1995 | 0,39 |
| „ związane | 0,1388 | 0,1718 | 0,3375 |
| N ogólny | 0,2786 | 0,3449 | 0,6776 |
| „ białkowy | 0,0025 | 0,0031 | 0,0061 |
| „ propeptonowy | 0,0014 | 0,0017 | 0.0034 |
| „ peptonowy | 0,0220 | 0,0277 | 0,0545 |
| „ proteinowy razem | 0,0459 | 0,0539 | 0,1115 |
| „ amoniakalny | 0,0095 | 0,0117 | 0,0231 |
| „ aminowy | — | — | — |
| „ aminoamidowy | 0,0173 | 0,0215 | 0,0422 |
| Reszta azotu | 0,2459 | 0,2548 | 0,4987 |
| Popiołów | 1,494 | 1,849 | 2,93 |
| Stosunek popiołów do N | 5,36 : 1 | 5,36 : 1 | 5,36 : 1 |
| Pentozanów | 0,5434 | 0,6728 | 1,322 |

*Cukrzyca I — A.*

| | Na 100 cz. wag. | Na 100 cz. stałych |
|---|---|---|
| Bx. | 82,4 | — |
| Polaryzacya | 76,7 | — |
| Czystość | 93,08 | — |
| Alkaliczność | 0,0504 | 0,0612 |
| CaO związane | 0,2591 | 0,2898 |
| „ ogólne | 0,3095 | 0,3510 |
| N ogólny | 0,3456 | 0,4190 |
| „ białkowy | 0,0021 | 0,0025 |
| „ propeptonowy | 0,0028 | 0,0034 |
| „ peptonowy | 0,0035 | 0,0042 |
| „ amoniakalny | 0,0056 | 0,0068 |
| „ aminowy | 0,0021 | 0,0025 |
| „ aminoamidowy | 0,0248 | 0,0301 |
| „ proteinowy razem | 0,0084 | 0,0101 |
| Reszta azotu | 0,3047 | 0,37 |
| Pentozanów | 1,1205 | 1,36 |
| Popiołów | 2,04 | 2,47 |
| Stosunek popiołów do N | 5,9 : 1 | 5,9 : 1 |

*Cukrzyca I — B.*

| | Na 100 cz. wag. | Na 100 cz. stałych |
|---|---|---|
| Bx. . . . . . . . . . . | 89,99 | — |
| Polaryzacya . . . . . . | 85,20 | — |
| Czystość . . . . . . . . . | 94,67 | — |
| Alkaliczność . . . . . . | 0,0056 | 0,0062 |
| CaO ogólne . . . . . . . | 0,2950 | 0,3280 |
| „ związane . . . . . . | 0,2894 | 0,3218 |
| N ogólny . . . . . . . . | 0,488 | 0,542 |
| „ białkowy . . . . . . . | 0,0049 | 0,0054 |
| „ propeptonowy . . . . . | 0,0051 | 0,0056 |
| „ peptonowy . . . . . . | 0,0103 | 0,011 |
| „ proteinowy razem . . . . | 0,0203 | 0,0220 |
| „ amoniakalny . . . . . | 0,0053 | 0,0058 |
| „ aminowy . . . . . . . | — | — |
| „ aminoamidowy . . . . . | 0,0291 | 0,0323 |
| Reszta azotu . . . . . . | 0,433 | 0,4819 |
| Pentozanów . . . . . . | 1,24 | 1,38 |
| Popiołów . . . . . . . . | 2,01 | 2,23 |
| Stosunek popiołów do N ogól. | 4,64 : 1 | 4,64 : 1 |

Przy bliższem rozpatrzeniu otrzymanych liczb da się zauważyć, że soki analizowane nie odbiegały od typu normalnych. Ogólna ilość azotu jest najzupełniej normalna. Również i liczby, odnoszące się do pentozanów, wskazują, że i pod tym względem soki nie odbiegają od normalnych, gdyż jest nierzadkością znajdywanie w sokach więcej niż 1% pentozanów na 100 cz. Bx'a, co wreszcie znajdziemy potwierdzenie w pracy Kopetzky'ego [1]), gdzie ilość pentozanów wahała się w granicach wyżej otrzymywanych.

Również i solom wapiennym nie można przypisywać bezwzględnie przyczyny utrudnionego gotowania, gdyż tworzeniu się soli wapiennych zawsze towarzyszy zjawisko zaniku soli wapiennych. W tym wypadku zaniku alkaliczności nie zaobserwowywano, co też sprawdza się z liczby, wyrażającej stosunek ilości $K_2O$ w soku saturowanym po III-ej saturacyi do N (amidowego). W naszych sokach stosunek ten wynosił 3,71 : 1, w sokach analizowanych przez Andrlika w roku 1899/900, kiedy przerób był normalny, wynosił 3,3 : 1, w roku zaś 1898/9, kiedy przerób był bardzo utrudniony, wynosił 2,3 : 1. Zjawisko, zaobserwowane przez Andrlika, ma w danym wypadku potwierdzenie.

Lecz najbardziej interesującemi z dokonanych rozbiorów są liczby, jakie otrzymano przy oznaczeniu białka.

---

[1]) Deutsche Zuckerindustrie r. 1904, str. 1710 i 1711.

Sok po I-ej saturacyi zawierał ogólną ilość proteinów:

| | | |
|---|---|---|
| na 100 Bx'a | . . . . . . . . | 0,0242 |
| sok po II-ej saturacyi | . . . . . | 0,018, mniej o 0,0062 |
| „ „ III-ej „ | . . . . . | 0,034 %, więcej o 0,01 % |
| sok gęsty | . . . . . . . . . | 0,0545 „ „ „ 0,0205 „ |

Cukrzyce już zawierały normalne ilości białka. W soku gęstym 0,0545% białka rozłożyło się: 0,0061 % właściwego białka,
0,0034 „ propeptonów
i 0,045 „ peptonów,
czyli że białko w danych sokach nie zachowywało się normalnie, że prawdopodobnie istniało ono w sokach w formie złożonej, które najwidoczniej pod wpływem czynników na poszczególnych stacyach warsztatu fabrycznego ulegało ścinaniu lub rozkładowi. Oczywiście, na razie należy skonstatować tylko fakt, wstrzymując się od wygłaszania jakichkolwiek hypotez, ku czemu zamało materyału się posiada.

Nienormalności, powodowane białkiem, usuwają się przez prawidłową defekacyę i saturacyę z dużą, a nawet bardzo dużą dawką wapna, bo wynoszącą 3, a nawet $3^1/_2$% wapna. Umiejętne stosowanie wapna w saturacyi jest jedynem na razie lekarstwem na wszelkie anormalności przerobowe, przez różne przyczyny powodowane. To zdanie wyraża również i Herzfeld, twierdząc nawet, że o ile więcej używa się wapna do defekacyi i odpowiednio się soki podgrzewa, o tyle go się mniej znajduje w soku.

Wymownem potwierdzeniem powyższych poglądów jest kampania bieżąca. Te cukrownie nasze, a nawet niemieckie [1]), które narzekały na nienormalny przerób, stosowały mniej niż 3% wapna

W tym warunku, zdaje się, znajdować jeden z poważniejszych czynników, ułatwiających gotowanie.

# Nasze błota defeko-saturacyjne z kampanii 1904-5 r.

W ostatnich latach wytężonej pracy nad charakterem chemicznym buraka i jego przetworów zwrócono baczniejszą uwagę na błota defeko-saturacyjne, starając się drogą analizy chemicznej wykryć poszczególne składniki jego. Przez pewien czas prace te miały charakter dorywczy, a wyniki jej *eo ipso* miały luźno informacyjne znaczenie. Dopiero badania Andrlika i jego towarzyszy nadały pracom tym charakter celowy, który ujawnił się w szeregu wniosków, jakie badacze owi wyprowadzali z dokonanych prac, jak np. odnośnie roli kwasu szczawiowego i innych kwasów organicznych w błocie defeko-saturacyjnym.

Z ważniejszych prac, dokonanych na tem polu, wymienić należy prace Köhlera, Andrlika, Komersa i Stifta, M. Kowalskiego i Doranta, Fallady. Köhler [2])

[1]) Deutsche Zuckerindustrie r. 1904, str. 2006.
[2]) Deutsche Zuckerindustrie Nr. 12, r. 1891.

analizował 7 próbek błota defeko-saturacyjnego, stosując do nich zwykle używane metody analizowania. Z analizowanych błot próbki opatrzone Nr. 3 i 4 filtrowały się bardzo źle, były miękkie i maziste, inne błota należały do typu normalnych.

Rezultaty analiz były następujące:

| | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 | Nr. 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wody w świeżem błocie . . . | 49,85 | 51,96 | 50,90 | 51,26 | 37,17 | 42,55 | 46,36 |
| Cukru z kwasem octowym . . | 1,19 | 3,33 | 3,40 | 6,00 | 5,88 | 2,26 | 1,31 |
| Nierozpusz. w kwasie solnym . . | 4,21 | 1,89 | 3,93 | 2,70 | 3,49 | 4,26 | 4,76 |
| W tem ciał nieorganicznych . . | 1,37 | 0,27 | 1,39 | 0,48 | 1,44 | 0,74 | 2,37 |
| „ organicznych | 2,84 | 1,62 | 2,54 | 2,22 | 2,05 | 3,52 | 2,39 |
| N . . . . . . | 0,32 | 0,31 | 0,28 | 0,32 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| $Fe_2O_3+Al_2O_3$ . . | 1,63 | 2,50 | 3,68 | 2,73 | 6,23 | 1,13 | 5,00 |
| CaO . . . . . | 45,50 | 45,56 | 50,99 | 40,47 | 40,73 | 46,26 | 53,09 |
| MgO . . . . . | 1,76 | 1,15 | 1,15 | 1,40 | 1,72 | 2,59 | 0,79 |
| $K_2O$ . . . . . | 0,21 | 0,20 | 0,25 | 0,32 | 0,38 | 0,36 | 0,30 |
| $Na_2O$ . . . . . | 0,14 | 0,08 | 0,07 | 0,10 | 0,19 | 0,17 | 0,18 |
| $SO_3$ . . . . . | 1,07 | 0,93 | 1,06 | 1,27 | 1,12 | 0,93 | 1,75 |
| Cl . . . . . . | 0,08 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | 0,04 |
| $P_2O_5$ . . . . . | 1,66 | 1,54 | 1,55 | 1,51 | 2,69 | 3,25 | 2,21 |
| $CO_2$ . . . . . | 27,80 | 30,08 | 30,00 | 29,83 | 25,19 | 28,33 | 30,67 |
| Suma ciał nieorganicznych . . . | 79,59 | 80,86 | 86,52 | 75,44 | 73,59 | 82,67 | 91,40 |
| Ciał organicznych | 20,41 | 19,14 | 13,48 | 24,55 | 26,50 | 17,33 | 8,60 |
| Wolne CaO . . . | 0,59 | 1,56 | 1,40 | — | 2,94 | 3,23 | 3,47 |
| Przybliżona ilość CaO, związanego z organatami | 6,7 | 4,2 | 8,7 | — | 1,8 | 2,5 | 6,8 |
| Na 100 części ciał organiczn. wypada azotu . . . | 1,57 | 1,62 | 2,08 | 1,30 | 0,91 | 1,44 | 2,90 |

Analizy przytoczone mają charakter informacyjny i z wyników ich autor wniosków żadnych nie wyprowadzał. Większe znaczenie miały badania Andrlika, który w szeregu prac z kilku lat przeprowadził prawidłowe studya nad błotem defeko-saturacyjnem.

W studyach nad zawartością kwasów organicznych Andrlik stwierdził, że błoto saturacyjne z błotniarek po pierwszej saturacyi zawiera kwas cytrynowy w ilości od 0,16% do 1,21% [1]), przeciętnie 0,70%. Odnośnie kwasu szczawiowego, to w pracy nad tym tematem [2]) otrzymał on następujące rezultaty:

1) W błocie saturacyjnem kwas szczawiowy znajduje się w zmiennych ilo-

[1]) Boehm. Zeitschr. 1900, 24, 645.
[2]) Boehm. Zeitsch. 1900, 25, 139.

ściach. Kwas ten ekstrahuje się zapomocą eteru po zakwaszeniu błota kwasem solnym lub po przeprowadzeniu szczawianu wapnia w sól sodową rozpuszczalną.

2) Ilość kwasu szczawiowego, znalezionego w błocie po pierwszej saturacyi, waha się w granicach od 1,07 do 2,56%, przeciętnie zawiera 1,98%.

3) Przeciętnie w błocie znajduje się kwasu szczawiowego tyle, ile znajdowano w odnośnym soku dyfuzyjnym. Kwas szczawiowy więc wszystek zatrzymuje się w błocie.

4) W niektórych wypadkach znajdowano w błocie większą ilość kwasu szczawiowego, aniżeli w odnośnym soku dyfuzyjnym. To zjawisko upoważnia do postawienia hypotezy, że pod działaniem wapna na gorąco z pewnych części składowych soku dyfuzyjnego tworzy się kwas szczawiowy, który przechodzi do błota.

5) Ilość kwasu szczawiowego w błocie saturacyjnem po dłuższem staniu zmniejsza się.

W dalszym ciągu Andrlik, Urban i Stanek analizowali 14 błot, pochodzących z kampanii r. 1899/900 [1]), w których badał zawartość kwasów organicznych. W 100 częściach substancyi suchej znajdowano:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $CaO$ | od | 41,06 | do | 49,53 |
| $Ca(OH)_2$ | „ | 0,20 | „ | 3,02 |
| $Mg(OH)_2$ | „ | 2,15 | „ | 8,36 |
| $Fe_2O_3+Al_2O_3$ | „ | 0,35 | „ | 1,53 |
| Nierozpuszczalnych w HCl | „ | 0,38 | „ | 2,65 |
| $P_2O_5$ | „ | 1,02 | „ | 1,83 |
| $SO_3$ | „ | 0,37 | „ | 1,72 |
| $CO_2$ | „ | 25,11 | „ | 34,79 |
| Kwasu szczawiowego | „ | 1,07 | „ | 2,56 |
| „ cytrynowego | „ | 0,16 | „ | 1,21 |
| Ogólnego azotu | „ | 0,23 | „ | 0,44 |
| Białka (N×6,25) | „ | 1,44 | „ | 2,75 |
| Cukru | „ | 0,45 | „ | 4,31 |
| Wyskok eterowy ciał nierozpuszczalnych w HCl | „ | 0,21 | „ | 0,90 |
| Kwas żywiczny | „ | 0,14 | „ | 1,10 |
| Kwasowość kw. organicznych, wytrawialnych zapomocą roztworu $Na_2CO_3$, wyrażona w *cm*³ $^1/_1$ KOH | „ | 38,3 | „ | 94,7 |
| Kwasowość, odpowiadająca kw. szczawiowemu | „ | 17,0 | „ | 40,6 |
| „ „ innym kwasom | „ | 9,1 | „ | 59,0 |

O. Fallada [2]) podaje analizę błota defekacyjnego, które bardzo źle cedziło sok. Błoto było miękkie, maziste, koloru zielonkawego.

W 100 częściach substancyi suchej błoto zawierało:

---

[1]) Boehm. Zeitsch. 1901, 26, str. 1.

[2]) Oesterr. Ungar. Zeitschrift, r. 1901, str. 56.

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ i nierozpuszczalne ciała . . . . . . . . | 2,18 % |
| $Fe_2O_3+Al_2O_3$ . . . . . . . . . . . . . . | 4,32 " |
| CaO . . . . . . . . . . . . . . . . . | 38,33 " |
| MgO . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,48 " |
| $K_2O$ . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,29 " |
| $Na_2O$ . . . . . . . . . . . . . . . | 0,25 " |
| $CO_2$ . . . . . . . . . . . . . . . . | 27,07 " |
| $P_2O_5$ . . . . . . . . . . . . . . . | 1,69 " |
| $SO_3$ . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,43 " |
| CaO związane z kwasami organicznymi . . . | 0,73 " |
| Cukru . . . . . . . . . . . . . . | 7,41 |
| Tłuszczu . . . . . . . . . . . . . | 0,21 |
| Innych ciał organicznych, bliżej nieokreślonych . | 15,61 |
| Azotu . . . . . . . . . . . . . . | 0,26 |
| Furfuroidów . . . . . . . . . . . . | 1,11 |

Autor z dokonanej analizy nie wyprowadza żadnych wniosków, jednakże zwraca uwagę, że źle cedzące się błota wszystkie, jak również i analizowany, zawierają zawsze małą ilość wapna, oraz dużą ilość związków organicznych. Świadczyłoby to o tem, że przy defekacyi stosowano zamałą ilość wapna.

Znacznie wcześniej, bo w r. 1898 Komers i Stift w pracy swej: „O roli pentozanów w fabrykacyi cukru" [1]) poddali rozbiorowi chemicznemu 3 błota z saturacyi I-ej i 3 błota z saturacyi II-ej.

Rezultaty są następujące:

| | I sat. | II sat. | I sat. | II sat. | I sat. | II sat. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ . . . . . . . | 50,86 | 49,90 | 52,91 | 56,72 | 48,96 | 55,17 |
| W HCl nierozpuszczalne | 0,12 | 0,16 | 0,16 | 0,24 | 0,90 | 0,23 |
| $Fe_2O_3+Al_2O_3$ . . . | 0,88 | 0,05 | 0,46 | 0,03 | 1,32 | 0,89 |
| $K_2CO_3$ . . . . . . | 0,19 | 0,19 | 0,27 | 0,25 | 0,24 | 0,25 |
| $Na_2CO_3$ . . . . . | 0,32 | 0,10 | 0,18 | 0,16 | 0,25 | 0,13 |
| $MgCO_3$ . . . . . | 0,41 | 0,46 | 1,05 | 0,46 | 0,75 | 0,45 |
| $CaCO_3$ . . . . . . | 35,84 | 43,58 | 32,63 | 37,27 | 37,56 | 39,71 |
| $CaSO_4$ . . . . . . | 0,24 | 0,28 | 0,27 | 0,29 | 0,30 | 0,20 |
| $Ca_3(PO_4)_2$ . . . . . | 1,59 | ślady | 1,27 | ślady | 1,35 | 0,17 |
| $CaCl_2$ . . . . . . | 0,10 | ślady | ślady | — | 0,0 | 0,00 |
| CaO . . . . . . . | 0,51 | 1,20 | 0,53 | 1,18 | 0,34 | 0,44 |
| " z organatami . . | 0,18 | 0,05 | 0,17 | 0,08 | 0,13 | 0,11 |
| Cukru . . . . . . | 0,75 | 0,20 | 0,70 | 0,20 | 0,80 | 0,20 |
| Niecukrów organiczn . | 8,01 | 3,83 | 9,40 | 3,12 | 7,10 | 2,35 |
| Furfurolu . . . . . | 0,19 | 0,10 | 0,10 | 0,08 | 0,14 | 0,09 |
| Azotu . . . . . . | 0,19 | 0,11 | 0,19 | 0,10 | 0,19 | 0,07 |
| Białka . . . . . . | 0,16 | 0,08 | 0,17 | 0,09 | 0,13 | 0,06 |

[1]) Oesterr. Ungar. Zeitschrift, r. 1898, str 13.

U nas w Królestwie Polskiem studya nad błotem defeko-saturacyjnem dokonywane były przez d-ra M. Kowalskiego i d-ra K. Doranta [1]) w miejscowem Centralnem Laboratoryum Cukrowniczem. Wykonywanie tych rozbiorów miało na celu otrzymanie normalnego składu błota, z którem możnaby było porównywać skład błot anormalnych.

Rozbiorów błot wykonano 4. Błota te pochodziły z mączkarni separującej, z cukrowni rafinującej i separującej, oraz z cukrzanów, otrzymywanych sposobem separacyjnym Steffena.

Analizy dotyczyły przeważnie mineralnych składników błota. Oznaczano również $CO_2$, azot, pentozany i ogólną zawartość związków organicznych.

W błotach analizowanych znajdowano:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| CaO . . . . . . | od | 40,48 | do | 43,72 |
| $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . . . | „ | 1,65 | „ | 3,12 |
| MgO . . . . . . | „ | 0,99 | „ | 1,32 |
| $P_2O_5$ . . . . . . | „ | 2,00 | „ | 2,31 |
| N . . . . . . . | „ | 0,39 | „ | 0,57 |
| Cl . . . . . . . | „ | 0,04 | „ | 0,05 |
| $SO_3$ . . . . . . | „ | 0,45 | „ | 0,55 |
| Pentozanów . . . | „ | 0,9 | „ | 1,20 |
| $CO_2$ . . . . . . | „ | 28,79 | „ | 30,98 |

Z powyżej przytoczonych liczb widzimy, że z dotychczasowych prac obrobiono dosyć dokładnie związki mineralne błota, oraz wyjaśniono przez Andrlika rolę kwasów organicznych w błotach defeko-saturacyjnych. Powyższe dane jednakże nie rozjaśniają dostatecznie zawiłych kwestyi, jakie zachodzą w związku z błotem. Widzimy, że ani Andrlik, ani Fallada nie tłumaczą źle cedzącego się błota zapomocą analizy chemicznej, że cała masa zjawisk zachodzących z błotem pozostaje w pełnej ciemni. Wreszcie i skład chemiczny błot jest dotychczas mało i jednostronnie scharakteryzowany. Kwestya np. związków azotowych w błocie jest zupełnie nierozjaśniona. By otrzymać możliwie zadawalające odpowiedzi, należy mieć dużo pełnych analiz błot defeko-saturacyjnych, aby z wielu ich można wyrobić sobie typ przeciętny błota normalnego. Z drugiej znów strony ubiegła kampania operowała z burakami nienormalnymi, bo wyrosłymi w latach suchych, można więc było przypuszczać, że analizy błot z tej kampanii nie będą pozbawione pewnego zainteresowania.

Z tych więc względów Centralne Laboratoryum Cukrownicze przystąpiło znów do badań nad błotem defeko-saturacyjnem, pragnąc, o ile okoliczności pozwolą, corocznie dawać kilka pełnych analiz błota.

Analizie poddano w tym roku błota defeko-saturacyjne po I-ej, II-ej i III-ej saturacyi, pochodzące z mączkarni rafinującej, następnie błota defekacyjne, otrzymywane sposobem Siegerta, pochodzące z mączkarni rafinującej, oraz błota defeko saturacyjne, pochodzące z mączkarni separującej.

[1]) Gaz. Cukr. t. XV, str. 225 i 300.

Ostatnie dwa błota analizowano w stanie niesłodzonym i wysłodzonym, a to w celu stwierdzenia, jakie z niecukrów mineralnych i organicznych przechodzą z wysłodami do soków. Nadmienić jednakże należy, że błota te stały w stanie suchym około trzech tygodni w Laboratoryum, pewne więc związki organiczne, jak np. cukier uległy zepsuciu. Analizy więc dokonane nie ilustrują faktycznych składników organicznych błota.

Oznaczenia uskuteczniano następujące:

1) Wodę hygroskopijną oznaczano przez suszenie w ciągu czterech godzin w temperaturze 105—110° C.

2) Substancye mineralne oznaczano przez spalenie około 5 *g* błota w miseczce platynowej.

3) Substancye lotne i organiczne oznaczono z różnicy.

4) Ciała nierozpuszczalne w kwasie solnym oznaczano w ten sposób, że 10 *g* odważonego błota zalewano 200 $cm^3$ wody, poczem powoli wlewano 50 $cm^3$ kwasu solnego o ciężarze właściwym 1,19. Mieszaninę doprowadzano do wrzenia, poczem szybko studzono i cedzono przez zważony sączek.

5) Kwas węglowy oznaczano w aparaciku Gejslera.

6) N ogólny oznaczono sposobem Kjeldahla.

7) N białkowy oznaczano sposobem Stutzera.

8) N proteinowy w postaci białka, propeptonów i peptonów sposobem Rümplera.

9) Następnie oznaczono azot w związkach, strącalnych zapomocą kwasu fosforo-wolframowego. Oznaczenie to uskuteczniono następującym sposobem: W 5 *g* substancyi, rozłożonej kwasem octowym, strącono białko sposobem Stutzera, poczem zebrano przesącz w kolbie na 500 $cm^3$. Z przesączu odmierzono dwie porcye po 200 $cm^3$ do kolb Erlenmeyera; każdą z nich zakwaszono 50 $cm^3$ kwasu siarczanego (1 : 1) i 50 $cm^3$ roztworu fosforo-wolframianu sodu [1]). Kolby na 48 godzin zostawiono pod kloszem szklanym, poczem zebrano osady na sączkach, przemyto każdy z nich 50 $cm^3$ rozcieńczonego kwasu siarczanego (1 : 2) i każdy z nich obrobiono oddzielnie:

a) W jednym z osadów oznaczono azot sposobem Kjeldahla. Zapomocą kwasu fosforo-wolframowego strącają się następujące związki: albumoza, pepton, alkaloidy, amoniak, betaina, hypoksantyna, ksantyna, guanina, vernina, arginina. Związki zaś pochodzące z rozkładu białka, a więc: asparaginę, glutaminę, leucynę, tyrozynę kwas fosforo-wolframowy nie strąca.

b) W drugim z osadów oznaczono amoniak przez destylacyę z magnezyą paloną.

W dotychczasowych oznaczeniach, zwłaszcza przy badaniu soków buraczanych i produktów cukrowych, różnicę pomiędzy azotem strącalnym, kwasem fosforo-wolframowym a azotem amoniakalnym nazywano azotem betainowym.

[1]) Roztwór fosforo-wolframianu sodu przyrządzono według następującego przepisu: 120 *g* fosforanu sodu i 200 *g* wolframianu sodu rozpuszczono w 1 *l* wody destylowanej. Do roztworu dodano 100 $cm^3$ rozcieńczonego (1 : 3) kwasu siarczanego.

Tutaj nazywać azotu tego betainą nie możemy, ponieważ ostatnia jest niezwykle łatwo rozpuszczalna w wodzie, w błocie więc znajdować się nie może. Azot ten więc będzie reprezentował związki, pochodzące z rozkładu nukleinów, z których znane są dotychczas następujące: ksantyna, hypoksantyna, guanina, adenina, arginina, vernina i inne. Związki te szczegółowiej opisane są niżej.

10) Tłuszcze oznaczono przez ekstrakcyę eterem w aparacie Soxhleta.

11) Pentozany oznaczono sposobem Tollensa przez destylacyę z kwasem solnym rozcieńczonym.

12) Cukier oznaczono bezpośrednio, t. j. przez rozpuszczenie ciężaru normalnego w wodzie za dodaniem kwasu octowego.

13) Związki organiczne (organaty) oznaczono z różnicy, jaka zachodzi między znalezioną ilością związków mineralnych plus woda plus kwas węglowy a liczbą 100.

14) Poszczególne składniki popiołów oznaczono zwykłymi sposobami, wskazanymi przez analizę ilościową.

Błoto otrzymano do analizy z fabryki w ten sposób, że całą ramę błota zdjęto, szybko wysuszono na kotłach i przysłano do laboratoryum.

Wyniki analiz:

*Błoto z mączkarni rafinującej.*

Saturacya pierwsza.

| | Na 100 cz. błota | Na 100 cz. błota suchego | Na 100 cz. popiołu |
|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej . . . . . . . | 5,43 | — | — |
| Ciał mineralnych . . . . . . . . . | 54,08 | 57,19 | — |
| „ lotnych i organicznych . . . . . | 45,92 | 42,81 | — |
| „ nierozpuszczalnych w HCl . . . . | 1,807 | 1,91 | — |
| N ogólny . . . . . . . . . . . . | 0,201 | 0,212 | — |
| „ białkowy p. Stutzera . . . . . . | 0,155 | 0,163 | — |
| „ „ p. Rümplera . . . . | 0,184 | 0,189 | — |
| „ propeptonowy „ . . . . | — | — | — |
| „ peptonowy „ . . . . | 0,24 | 0,26 | — |
| „ razem proteinowego „ . . . . | 0,212 | 0,215 | — |
| „ strącalny kw. fosforo-wolframowym . | 0,063 | 0,0665 | — |
| „ amoniakalny . . . . . . . . . | 0,0226 | 0,023 | — |
| „ z różnicy . . . . . . . . . . | 0,0404 | 0,0435 | — |
| Reszta azotu . . . . . . . . . . | 0,0170 | 0,0175 | — |
| Białka . . . . . . . . . . . . . | 0,968 | 1,02 | — |
| Tłuszczu . . . . . . . . . . . . | 0,793 | 0,83 | — |
| Pentozanów . . . . . . . . . . . | 0,250 | 0,264 | — |
| Polaryzacya bez rozłożenia cukrzanów . | 0,2 | 0,21 | — |
| „ po rozłożeniu . . . . . | 0,3 | 0,31 | — |
| Cukrzanów . . . . . . . . . . . | 0,1 | 0,11 | — |

| | Na 100 cz. błota | Na 100 cz. błota suchego | Na 100 cz. popiołu |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 33,57 | 34,72 | — |
| Organatów | 6,92 | 8,09 | — |
| $SiO_2$ | 0,461 | 0,487 | 0,852 |
| $Fe_2O_3+Al_2O_3$ | 0,894 | 0,946 | 1,654 |
| CaO | 47,63 | 50,37 | 88,07 |
| MgO | 2,26 | 2,39 | 4,18 |
| $P_2O_5$ | 0,989 | 1,04 | 1,83 |
| $SO_3$ | 0,838 | 0,886 | 1,55 |
| Cl | 0,066 | 0,0697 | 0,122 |
| $MgCO_3$ | 4,77 | 5,01 | — |
| $CaCO_3$ | 68,92 | 72,87 | — |
| $Fe_2(CO_3)_3$ | 1,63 | 1,72 | — |
| CaO związane z organatami | 9,01 | 9,52 | — |
| „ „ „ $CO_2$ | 38,62 | 40,83 | — |

Błoto po saturacyi drugiej.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej | 3,32 | — | — |
| Ciał mineralnych | 52,28 | 54,08 | — |
| „ lotnych i organicznych | 47,72 | 45,92 | — |
| „ nierozpuszczalnych w HCl | 0,868 | 0,898 | — |
| N ogólny | 0,164 | 0,169 | — |
| „ białkowy p. Stutzera | 0,0360 | 0,039 | — |
| „ „ p. Rümplera | 0,163 | 0,168 | — |
| „ propeptonowy „ | — | — | — |
| „ peptonowy „ | 0,0029 | 0,003 | — |
| „ proteinowy razem | 0,1659 | 0,171 | — |
| „ amoniakalny | 0,0063 | 0,0065 | — |
| „ strącalny kw. fosforo-wolframowym | 0,0696 | 0,0720 | — |
| „ z różnicy | 0,0633 | 0,0655 | — |
| Reszta azotu | 0.060 | 0,062 | — |
| Białka | 0,217 | 0,242 | — |
| Tłuszczu | 0,688 | 0,710 | — |
| Pentozanów | 0,31 | 0,32 | — |
| Polaryzacya bez rozłożenia kw. octow. | 0,60 | 0,62 | — |
| „ po rozłożeniu | 0,70 | 0,72 | — |
| Cukrzanów | 0,10 | 0,10 | — |
| $CO_2$ | 37,05 | 39,13 | — |
| Organatów | 7,35 | 6,79 | — |
| $SiO_2$ | 0,456 | 0,472 | 0,873 |
| $Fe_2O_3+Al_2O_3$ | 0,742 | 0,767 | 1,420 |

| | Na 100 cz. błota | Na 100 cz. błota suchego | Na 100 cz popiołu |
|---|---|---|---|
| CaO | 48,22 | 49,88 | 92,250 |
| MgO | 0,648 | 0,67 | 1,240 |
| $P_2O_5$ | 0 315 | 0,325 | 0,602 |
| $SO_3$ | 0,4245 | 0,439 | 0,812 |
| Cl | 0,188 | 0,194 | 0,360 |
| $MgCO_3$ | 1,36 | 1,40 | — |
| $CaCO_3$ | 82,12 | 84,93 | — |
| $Fe_2(CO_3)_3$ | 1,63 | 1,72 | — |
| CaO związane z $CO_2$ | 45,99 | 47,57 | — |
| „ „ „ organatami | 2,23 | 2,31 | — |

Błoto po saturacyi trzeciej.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej | 1,75 | — | — |
| Popiołów | 56,13 | 57,13 | — |
| Ciał lotnych i organicznych | 43,87 | 42,87 | — |
| „ nierozpuszczalnych w HCl | 0,484 | 0,492 | — |
| N ogólny | 0,137 | 0,139 | — |
| „ białkowy p. Stutzera | 0,0348 | 0,036 | — |
| „ „ p. Rümplera | 0,103 | 0,104 | — |
| „ propeptonowy „ | 0,002 | 0,002 | — |
| „ peptonowy „ | 0,032 | 0,034 | — |
| „ proteinowy p. Rümplera razem | 0,137 | 0,140 | — |
| „ strącalny kw. fosforo-wolframowym | 0,0461 | 0,0470 | — |
| „ amoniakalny | 0,0190 | 0,0193 | — |
| „ z różnicy | 0,0271 | 0,0277 | — |
| Reszta azotu | 0,055 | 0,0580 | — |
| Tłuszczu | 1,43 | 1,45 | — |
| Pentozanów | 0,072 | 0,073 | — |
| Polaryzacya bez rozłożenia kw. octowym | 1,5 | 1,52 | — |
| „ po rozłożeniu | 1,6 | 1,62 | — |
| Cukrzanów | 0,1 | 0,1 | — |
| $CO_2$ | 36,23 | 36,87 | — |
| Organatów | 5,89 | 6,00 | — |
| $SiO_2$ | 0,230 | 0,234 | 0,421 |
| $Al_2O_3+Fe_2O_3$ | 0,362 | 0,368 | 0,661 |
| CaO | 51,86 | 52,78 | 92,39 |
| $CaCO_3$ | 81,00 | 82,44 | — |
| MgO | 0,261 | 0,266 | 0,477 |
| $MgCO_3$ | 0,548 | 0,558 | — |

| | Na 100 cz. błota | Na 100 cz. błota suchego | Na 100 cz popiołu |
|---|---|---|---|
| $Fe_3(CO_3)_3$ . . . . . . . . . . . | 0,661 | 0,67 | — |
| $SO_3$ . . . . . . . . . . . . . | 2,23 | 2,26 | 4,07 |
| $P_2O_5$ . . . . . . . . . . . . . | 0,189 | 0,193 | 0,347 |
| $CaSO_4$ . . . . . . . . . . . . | 3,79 | 3,86 | — |
| CaO związane z organatami . . . . . | 4,94 | 5,02 | — |
| „ „ „ $CO_2$ . . . . . . . . | 45,36 | 46,16 | — |
| Białka . . . . . . . . . . . . | 0,221 | 0,225 | — |

Przy rozpatrywaniu powyższych liczb należy nadmienić, że błota po drugiej i trzeciej saturacyi były niesłodzone. Przedewszystkiem należy zwrócić uwagę na liczby, otrzymane przy oznaczaniu organatów:

| | | |
|---|---|---|
| Saturacya | I-a . . . . . . . | 8,09 |
| „ | II-a . . . . . . . | 6,79 |
| „ | III-a . . . . . . . | 6,00 |

Wapna związanego z organatami znaleziono:

| | | |
|---|---|---|
| Saturacya | I-a . . . . . . . | 9,52 |
| „ | II-a . . . . . . . | 2,31 |
| „ | III-a . . . . . . . | 5,02 |

Jeżeli przypomnimy sobie, że błota po drugiej i trzeciej saturacyi nie były słodzone, to stosunek przypadający dla organatów po pierwszej saturacyi znacznie się zwiększy. Zbyt małą ilość wapna związanego z organatami w błocie po drugiej saturacyi objaśnić można tem, że na drugiej defekacyi strąciły się przeważnie ciała o charakterze nie kwasów. Natomiast w błocie po III-ej saturacyi wskutek gotowania z wapnem białkany i wogóle inne złożone niecukry organiczne rozłożyły się, tworząc kwasy, co uwidoczniło się w 5,02% wapna związanego z organatami.

Odnośnie azotu, to główna część związków azotowych znajduje się w błocie po I-ej saturacyi, mianowicie: 0,2127, mniej na II-ej saturacyi — 0,169, jeszcze mniej na III-ej saturacyi — 0,139. Odpowiednio do zmniejszania się azotu ogólnego, zmniejsza się również ilość białka strąconego. Na I-ej saturacyi strąciło się 1,02%, druga 0,242%, trzecia — 0,225.

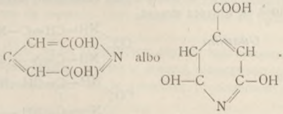
Interesujące liczby otrzymano przy oznaczaniu azotów białkowych podług Rümplera przez strącenie alkoholem-eterem:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Błoto | I-ej | saturacyi | zawierało | N ogólnego | 0,212, | proteinowego | 0,215 |
| „ | II-ej | „ | „ | „ | 0,169 | „ | 0,172 |
| „ | III-ej | „ | „ | „ | 0,139 | „ | 0,140 |

czyli, że, jak widać, wszystek azot jest strącalny w tem błocie zapomocą alkoholu-eteru. Czy to na zasadzie dotychczasowych naszych wiadomości odnośnie charakteru związków azotowych w błocie jest możliwe, postaramy się to sobie uzmysłowić. Przeglądając literaturę cukrowniczą, znajdujemy następujące niecu-

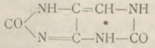
kry, wykryte w buraku, a strącalne zapomocą alkoholu i eteru, lub też alkoholu-eteru.

*Kwas cytracynowy* [1]



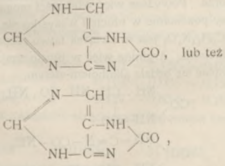
Związek ten znaleziony był przez Lippmanna w burakach kilkakrotnie przemarzłych i odtajałych. W wodzie zimnej nie rozpuszcza się zupełnie, w gorącej bardzo trudno. Odnośnie rozpuszczalności tego związku w alkoholu i eterze niema nigdzie danych, natomiast wiadomo, że eter metylowy tego kwasu nie rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze. Można więc z powyższego wnosić, że związek ten również jest nierozpuszczalny w alkoholu i że pod działaniem alkoholu-eteru strącić się może na równi z białkanami. Sól wapniowa kwasu cytracynowego również jest nierozpuszczalna w wodzie.

*Ksantyna*



znaleziona przez Lippmanna w niewielkich ilościach w sokach buraczanych [2]), jest to proszek składający się z kuleczek mikroskopijnych. Rozpuszczalność w wodzie ksantyny jest niezwykle mała: 1 część rozpuszcza się w 14 151—14 583 częściach wody w 16° C. i 1336—1498 cz. wody w 100° C. 100 części wody rozpuszcza w 17° C. 0,26 cz. ksantyny, 100 zaś części alkoholu 95%-wego rozpuszcza zaledwie 0,033 cz. [3]).

*Hypoksantyna*



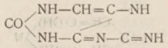
jest to proszek, składający się z kryształów mikroskopowych; wykryty został przez Lippmanna w sokach buraczanych w niewielkich ilościach. 100 części wody

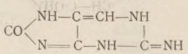
[1]) Ber. d. deut. Ch. Ges. 13, 17, str. 2687.

[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 29, str. 2648.

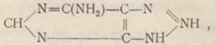
[3]) Stutzer Fr. 31, str. 503.

rozpuszcza 0,15 części hypoksantyny, 100 części alkoholu rozpuszcza tylko 0,027 części. Z powyższych własności hypoksantyny wynika, że pewna jej część powinna zostać w błocie i przy oznaczaniu białkanów zapomocą alkoholu-eteru winna się również strącać.

*Guanina* 

albo 

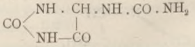
jest to bezpostaciowy proszek, nierozpuszczalny w wodzie. Wykryty został przez Lippmanna w sokach buraczanych w niewielkich ilościach [1]). Związek ten nie rozpuszcza się w wodzie. Odnośnie jego rozpuszczalności w alkoholu danych nie znaleziono, natomiast wiadomo, że aethyloguanina jest ciężko rozpuszczalna w wodzie i w alkoholu. Na zasadzie więc analogii z powyższym związkiem wnosić można, że związek ten powinien znajdować się w błocie i powinien być strącalny zapomocą alkoholu-eteru.

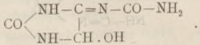
*Adenina* [2]) 

jest to proszek bezpostaciowy. 1 część adeniny rozpuszcza się w 1086 cz. wody zimnej. Adenina nie rozpuszcza się w eterze, chloroformie, z trudnością rozpuszcza się w alkoholu, natomiast w wodzie gorącej rozpuszcza się łatwo. Adenina w bardzo małych ilościach również może się strącić z błota zapomocą alkoholu-eteru.

*Carnina* $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$, znaleziona również przez Lippmanna [3]) w sokach w niewielkich ilościach, strąca się zapomocą octanu ołowiu. Carnina rozpuszcza się w gorącej wodzie, bardzo ciężko w zimnej i zupełnie nie rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Powyższe więc własności mogą upoważnić do twierdzenia, że część carniny pozostanie w błocie i wszystko się strąci alkoholem-eterem.

*Arginina* [4]) $C_6H_{14}N_4O_2$ jest to związek łatwo rozpuszczalny w wodzie, nierozpuszczalny w alkoholu. Arginina więc w błocie znajdować się nie będzie, natomiast z soków strącać się będzie alkoholem-eterem.

*Allantoina* 

albo 

1 część allantoiny rozpuszcza się w 135,5 cz. wody w 21,8° C., w 160 cz. wody

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 29, str. 2649.

[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 29, str. 2651.

[3]) Ber. d. deut. Chem. Ges. 29, str. 2650.

[4]) Ber. d. deut. Chem. Ges. 29, str. 2651.

w 20° C., w 186 cz. wody w 22° C., w gorącej wodzie rozpuszcza się nieco łatwiej. W alkoholu nie rozpuszcza się zupełnie. I ten związek osadzać się będzie razem z białkanami.

*Vernina*[1]) $C_{16}H_{10}N_8O_8+3H_2O$ są to krystaliczne pryzmy mikroskopijne, ciężko rozpuszczające się w wodzie zimnej, łatwiej w gorącej, nierozpuszczalne w alkoholu, natomiast łatwo rozpuszczające się w amoniaku i rozcieńczonych kwasach mineralnych.

*Vicyna*[2]) $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$. 1 cz. vicyny rozpuszcza się w 108 cz. wody. W alkoholu nie rozpuszcza się zupełnie, natomiast łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu, wodzie wapiennej i barytowej.

Oprócz wyżej wymienionych związków, które, dzięki pracom Lippmanna, poznane zostały, istnieje w sokach i w błocie jeszcze wiele innych, które dotychczas nie zostały wykryte.

Lecz własności chemiczno-fizyczne wyżej wymienionych związków świadczą, że wyniki oznaczenia proteinów w błocie metodą Rümplera dają najzupełniej fałszywe rezultaty, zapomocą bowiem alkoholu-eteru strąca się, oprócz białka, propeptonów i peptonów, jeszcze kwas cytracynowy, ksantynę, hypoksantynę, guaninę, adeninę, carninę, allantoinę, verninę i vicynę.

Dlatego też otrzymano przez strącenie alkoholem-eterem ogólną ilość azotu, nie zaś tylko wyłącznie białkany. Widać więc z powyższego, że metoda Rümplera, dająca dosyć przybliżone rezultaty w analizach soków buraczanych, przy analizie błota defeko-saturacyjnego zawodzi zupełnie.

Z liczb powyższych można wyprowadzić jeszcze jeden uogólniający wniosek, mianowicie:

*że wszystkie związki azotowe, znajdujące się w analizowanych błotach, są nierozpuszczalne w alkoholu-eterze.*

Przyjmując ilość proteinów z oznaczenia Stutzera za najbardziej prawdziwe, wypadnie, że na azot wyżej wymienionych związków wyliczyć należy następujące ilości:

| | |
|---|---|
| w błocie po I-ej saturacyi | 0,201 — 0,155 = 0,046 % |
| „ „ „ II-ej „ | 0,164 — 0,036 = 0,128 „ |
| „ „ „ III-ej „ | 0,137 — 0,034 = 0,103 |

Ponieważ zaś na azot związków strącalnych zapomocą kwasu fosforo-wolframowego przypada:

1) 0,0404, 2) 0,0633, 3) 0,0263,

więc na inny azot bliżej niezbadany wypadnie:

| | |
|---|---|
| w błocie po I-ej saturacyi | 0,046 — 0,0404 = 0,0056 |
| „ „ „ II-ej „ | 0,128 — 0,0633 = 0,0647 |
| „ „ „ III-ej „ | 0,103 — 0,026 = 0,077 |

Z innych liczb należy zamarkować ilość pentozanów:

1) 0,264, 2) 0,32, 3) 0,073,

[1]) Ber. d. deut. Chem. Ges. 29, str. 2653.

[2]) Ber. d. deut. Chem. Ges. 29, str. 2653.

które znacznie się zwiększają w błocie po II-ej saturacyi i zmniejszają się w błocie po III-ej saturacyi. Następnie zwrócić należy uwagę na ilość związków rozpuszczalnych w eterze, czyli tłuszczów: 1) 0,83, 2) 0,710, 3) 1,45. Zwiększoną ilość związków tłuszczowych w błocie po III-ej saturacyi objaśnić można rozkładem niecukrów pod wpływem gotowania soków z wapnem.

W dalszym ciągu poddano rozbiorowi chemicznemu błoto defekacyjne, otrzymywane sposobem Siegerta. Sposób ten, jak wiadomo, polega na prowadzeniu oddzielnej stacyi defekacyjnej i oddzielnej saturacyjnej. Sok, zagrzany do 75—80° C., zadany był mlekiem wapiennem o gęstości 20° Bé. w ilości 1,6—1,75%, poczem zagrzany był do 100° C. Następnie dodano znów 1,6—1,75% wapna i wysładzano wodą od 40—80° C. w ciągu 15—20 minut. W celu stwierdzenia, jakie niecukry dostają się podczas wysładzania błotniarek do soków, poddano rozbiorowi chemicznemu błoto wysłodzone i niewysłodzone. Nadmienić wypada, że, ponieważ błota te przez pewien czas leżały w laboratoryum, uległy więc prawdopodobnie związki organiczne pewnej modyfikacyi.

Wyniki analiz były następujące:

*Błoto defekacyjne, niesłodzone.*

| | Na 100 cz. błota | Na 100 cz. błota suchego | Na 100 cz. popiołu |
|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej | 17,57 | — | — |
| Ciał mineralnych | 53,39 | 64,77 | — |
| „ lotnych i organicznych | 46,61 | 35,23 | — |
| „ nierozpuszczalnych w HCl | 4,12 | 4,99 | — |
| N ogólnego | 0,306 | 0,371 | — |
| „ białkowego p. Stutzera | 0,176 | 0,213 | — |
| „ „ p. Rümplera | 0,190 | 0,237 | — |
| „ propeptonowego „ | 0,0186 | 0,0225 | — |
| „ peptonowego „ | — | — | — |
| „ proteinowego razem „ | 0,2086 | 0,2595 | — |
| „ strącalnego kw. fosforo-wolframowym | 0,0897 | 0,109 | — |
| „ amoniakalnego | 0,0138 | 0,0167 | — |
| „ z różnicy | 0,0759 | 0,0923 | — |
| Białka | 1,10 | 1,33 | — |
| Reszta azotu | 0,041 | 0,047 | — |
| Tłuszczu | 1,21 | 1,47 | — |
| Pentozanów | 0,53 | 0,64 | — |
| Polaryzacya bez rozłożenia cukrzanów zapomocą kwasu octowego | 0,6 | 0,72 | — |
| Polaryzacya po rozłożeniu | 2,4 | 2,90 | — |
| Cukru związanego z wapnem | 1,8 | 2,18 | — |
| $CO_2$ | 2,19 | 2,65 | — |
| Organatów | 16,85 | 32,58 | — |
| $SiO_2$ | 2,06 | 2,60 | 3,86 |

| | Na 100 cz. błota | Na 100 cz. błota suchego | Na 100 cz. popiołu |
|---|---|---|---|
| $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ | 2,43 | 2,94 | 4,55 |
| CaO | 46,19 | 56,04 | 86,53 |
| MgO | 0,769 | 0,933 | 1,44 |
| $P_2O_5$ | 1,02 | 1,24 | 1,91 |
| $SO_3$ | 0,59 | 0,72 | 1,11 |
| Cl | 0,043 | 0,052 | 0,08 |

*Błoto to samo wysłodzone.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej | 27,95 | — | — |
| Ciał mineralnych | 46,85 | 65,02 | — |
| „ lotnych i organicznych | 53,15 | 34,98 | — |
| „ nierozpuszczalnych w HCl | 3,87 | 5,37 | — |
| N ogólny | 0,364 | 0,505 | — |
| „ białkowy p. Stutzera | 0,243 | 0,336 | — |
| „ „ p. Rümplera | 0,2630 | 0,365 | — |
| „ propeptonowy „ | 0,0572 | 0,079 | — |
| „ peptonowy „ | 0,0440 | 0,061 | — |
| „ proteinowy razem „ | 0,3642 | 0,505 | — |
| N strącalny zapomocą kwasu fosforo-wolframowego | 0,1620 | 0,223 | — |
| „ amoniakalny | 0,0486 | 0,067 | — |
| „ z różnicy | 0,1134 | 0,156 | — |
| Reszta azotu | + 0,089 | + 0,121 | — |
| Białka | 1,52 | 2,10 | — |
| Tłuszczu | 2,24 | 3,10 | — |
| Pentozanów | 0,34 | 0,47 | — |
| Polaryzacya bez rozłożenia kw. octowym | 0,0 | 0,0 | — |
| „ po rozłożeniu | 2,2 | 3,05 | — |
| Cukru związanego z wapnem | 2,2 | 3,05 | — |
| Organatów | 22,53 | 31,27 | — |
| $CO_2$ | 2,67 | 3,71 | — |
| $SiO_2$ | 2,14 | 2,97 | 4,58 |
| $Fe_2O_3+Al_2O_3$ | 1,59 | 2,22 | 3,41 |
| CaO | 40,73 | 56,56 | 86,99 |
| MgO | 0,442 | 0,644 | 0,99 |
| $P_2O_5$ | 0,659 | 0,96 | 1,48 |
| $SO_3$ | 0,679 | 0,943 | 1,45 |
| Cl | 0,061 | 0,084 | 0,13 |

Przy rozpatrywaniu powyższych liczb zwrócić musimy uwagę przedewszystkiem na ilość cukru związanego z wapnem w postaci cukrzanów. Jest to zresztą już znanym faktem, że błoto defekacyjne, otrzymywane sposobem Sieger-

ta, zawiera zawsze znaczną ilość cukrzanów. Cukrzany te w czasie wysładzania nie rozkładają się, jak to widać z załączonych liczb: 1) 2,18 i 2) 2,28%.

Na korzyść tego sposobu przemawia znaczna ilość strąconych związków organicznych, co się wyraziło w liczbach 32,58 i 31,27%.

Również znacznie zwiększona jest ilość ciał nierozpuszczalnych w kwasie solnym, jak również tłuszczu i azotu strącalnego zapomocą kwasu fosforo-wolframowego.

Drugim ważnym wnioskiem, jaki da się wyciągnąć z powyższych liczb, jest wniosek, dotyczący związków azotowych w błocie. Widzimy, że

w błocie niesłodzonem N ogólnego znajduje się 0,371
„ wysłodzonem „ „ 0,505

Azotu zaś otrzymanego metodą Rümplera przez strącenie alkoholem-eterem

znajduje się w błocie niesłodzonem 0,2595
„ „ wysłodzonem 0,505,

czyli, że w błocie niewysłodzonem związków azotowych rozpuszczalnych w wodzie znajduje się 0,1115%, w błocie zaś wysłodzonem związków azotowych rozpuszczalnych w wodzie niema i *wszystkie związki azotowe błota wysłodzonego są strącalne zapomocą alkoholu-eteru.*

To zjawisko powtórzyło się więc i tu, a jak niżej widać będzie, przy innych rozbiorach błot. Co się tyczy wapna, to przeważnie połączone jest ono z organatami, lub też znajduje się w stanie wolnym, jako $Ca(OH)_2$. Przyjmując, że na 1 cz. organatów wypada 1 część wapna, wypadnie, że w błocie niewysłodzonem wapna niegaszonego było 23,46%, w błocie wysłodzonem 25,28%.

Dokonywanie rozbioru błota niewysłodzonego i wysłodzonego miało na celu stwierdzenie, jakie niecukry podczas wysładzania błotniarek przechodzą z wysłodami do soków. Pragnąc mieć najbardziej zbliżone do prawdy rezultaty, błoto wysłodzone otrzymano w fabryce. Próby wzięto w ten sposób, że z chwilą, gdy błotniarka się napełniła, zdjęto ze środkowej ramy błoto i wysuszono. Błoto to analizowano jako błoto niesłodzone.

Następnie złożono ramy i zaczęto wysładzać. Po wysłodzeniu zdjęto znów błoto z tej samej ramy, wysuszono i analizowano.

Rezultaty analizy wykazują znaczną różnicę między składnikami błota, zwłaszcza w ilościach azotu.

Rożnice te między ogólnemi ilościami azotu wynoszą o 0,134 więcej w błocie wysłodzonem; azotu proteinowego, oznaczonego sposobem Rümplera, jest więcej o 0,245%; azotu strącalnego zapomocą kwasu fosforo-wolframowego znaleziono więcej o 0,114. Tak znaczne różnice nie dadzą się objaśnić zmienionym stosunkiem—wskutek przejścia ciał bezazotowych do soków. Na razie więc wstrzymujemy się z operowaniem z powyższemi liczbami.

Poddano wreszcie rozbiorowi błoto, pochodzące z mączkarni separującej.

*Błoto z mączkarni separującej niesłodzone.*

| | Na 100 cz. błota | Na 100 cz. błota such. | Na 100 cz popiołu. |
|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej | 9,48 % | — | — |
| Ciał lotnych i organicznych | 46,71 | 41,13 | — |
| „ mineralnych | 53,29 | 58,87 | — |
| „ nierozpuszczalnych w HCl | 1 648 | 1,82 % | — |
| N ogólny | 0,38 | 0.419 „ | — |
| „ białkowy podług Stutzera | 0,155 | 0,171 „ | — |
| „ „ p. Rümplera | 0.177 | 0,195 | — |
| „ propeptonowy „ | 0,046 | 0,051 | — |
| „ peptonowy „ | 0,053 | 0,0585 | — |
| „ proteinowy „ razem | 0,276 | 0.3045 | — |
| „ strącalny kw. fosforo-wolframowym | 0,177 | 0,195 | — |
| „ amoniakalny | 0.056 | 0,062 | — |
| „ z różnicy | 0,121 | 0,133 | — |
| Reszta azotu | 0,042 | 0,053 | — |
| Białka | 0,968 | 1,068 | — |
| Tłuszczu surowego | 1,14 | 1,25 | — |
| Pentozanów | 0,33 | 0,36 | — |
| Polaryzacya bez rozłożenia kw. octowym | 1.2 | 1,32 | — |
| Polaryzacya po rozłożeniu kw. octowym | 1,8 | 1,98 | — |
| Cukru związanego z wapnem | 0,6 | 0,66 | — |
| $CO_2$ | 26,28 | 29,03 | — |
| Organatów | 10,95 | 12,09 | — |
| $SiO_2$ | 0.384 | 0,424 | 0,720 |
| $Fe_2O_3+Al_2O_3$ | 2.42 | 2,67 | 4,55 |
| CaO | 46.94 | 51,86 | 88.09 |
| MgO | 0,554 | 0,61 | 1,04 |
| $SO_3$ | 0.90 | 0,99 | 1.69 |
| $P_2O_5$ | 1,24 | 1,37 | 2,34 |
| Cl | 0.037 | 0.041 | 0,068 |
| $Fe_3(CO_3)_3$ | 4,41 | 4,87 | — |
| $MgCO_3$ | 0,465 | 0,513 | — |
| $CaCO_3$ | 54,66 | 60,38 | — |
| $CaSO_4$ | 1,53 | 1,69 | — |
| CaO z $CO_2$ | 30,61 | 33,70 | — |
| Ca z organatami i wolne $Ca(OH)_2$ | 16,33 | 18,04 | — |

*Błoto z mączkarni separującej wysłodzone.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wody hygroskopijnej | 28,82 | — | — |
| Ciał mineralnych | 43,49 | 61,11 | — |
| „ lotnych i organicznych | 56,51 | 38,89 | — |
| „ nierozpuszczalnych w HCl | 1,64 | 2,03 | — |

| | Na 100 cz. błota | Na 100 cz. błota such. | Na 100 cz popiołu |
|---|---|---|---|
| N ogólny | 0,233 | 0,327 | — |
| „ białkowy p. Stutzera | 0,187 | 0,262 | — |
| „ „ p. Rümplera | 0,217 | 0,304 | — |
| „ propeptonowy „ | 0,004 | 0,006 | — |
| „ peptonowy „ | 0,012 | 0,016 | — |
| „ proteinowy „ razem | 0,233 | 0,326 | — |
| „ strącalny zapomocą kwasu fosforo-wolframowego | 0,0305 | 0,042 | — |
| „ amoniakalny | 0,0049 | 0,0068 | — |
| „ z różnicy | 0,0256 | 0,0352 | — |
| Reszta azotu | 0,011 | 0,016 | — |
| Białka | 1,17 | 1,64 | — |
| Tłuszczu | 1,26 | 1,77 | — |
| Pentozanów | 0,208 | 0,292 | — |
| Polaryzacye | 0 | 0 | — |
| $CO_2$ | 22,34 | 31,39 | — |
| Organatów | 5,35 | 7,50 | — |
| $SiO_2$ | 0,309 | 0,434 | 0,710 |
| $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ | 2,07 | 2,91 | 4,77 |
| CaO | 38,47 | 54,06 | 88,46 |
| MgO | 0,383 | 0,54 | 0,88 |
| $SO_3$ | 0,700 | 0,984 | 1,61 |
| $P_2O_5$ | 0,900 | 1,205 | 2,07 |
| Cl | 0,0369 | 0,052 | 0,085 |
| $Fe_2(CO_3)_3$ | 4,91 | 6,89 | — |
| $MgCO_3$ | — | — | — |
| $CaCO_3$ | 45,71 | 64,21 | — |
| $CaSO_4$ | 1,54 | 2,16 | — |
| CaO z organatami + wolne CaO | 12,86 | 16,08 | — |
| „ „ $CO_2$ | 25,61 | 35,98 | — |

Zestawiając liczby otrzymane wyżej, skonstatować należy przedewszystkiem fakt, że ilość azotu w błocie wysłodzonem, otrzymana z oznaczenia podług Rümplera przez strącenie alkoholem-eterem, jest identyczna z ogólną ilością azotu,

Błoto niewysłodzone zawiera N ogólnego 0,419, N strącalnego alkoholem-eterem 0,3045.

Błoto wysłodzone zawiera N ogólnego 0,327, N strącalnego alkoholem-eterem 0,326,

czyli, że N w związkach organicznych, rozpuszczających się w alkoholu-eterze. w błocie niewysłodzonem jest 0,1145%.

Zaobserwowane zjawisko co do azotu strącalnego alkoholem-eterem rozszerza się na wszystkie 3 błota wysłodzone.

Z liczb otrzymanych można wyliczyć, jakie ciała przeszły podczas wysładzania do soków. Są one następujące:

| | Błoto niesłodzone | | Błoto wysłodzone | | Różnica |
|---|---|---|---|---|---|
| Ciał mineralnych . . . . . . . . | 58,87 | — | 61,11 | = | + 2,24 |
| „ lotnych i organicznych . . . . . | 41,13 | — | 38,89 | = | — 2,24 |
| „ nierozpuszczalnych w HCl . . . | 1,82 | — | 2,03 | = | + 0,21 |
| N ogólnego . . . . . . . . . . | 0,419 | — | 0,327 | = | — 0,092 |
| „ białkowego p. Stutzera . . . . . | 0,171 | — | 0,262 | = | + 0,091 |
| „ „ p. Rümplera . . . . | 0,195 | — | 0,304 | = | + 0,109 |
| „ propeptonowego „ . . . . | 0,051 | — | 0,006 | = | — 0,045 |
| „ peptonowego „ . . . . | 0,0585 | — | 0,016 | = | — 0,0425 |
| „ proteinowego „ razem. . | 0,3045 | — | 0,320 | = | + 0,016 |
| „ strącalnego kw. fosforo-wolframowym | 0,195 | — | 0,042 | = | — 0,153 |
| „ amoniakalnego . . . . . . . . | 0,062 | — | 0,0068 | = | — 0,0552 |
| „ z różnicy . . . . . . . . . . | 0,133 | — | 0,035 | = | — 0,098 |
| Reszty azotu . . . . . . . . . . | 0,053 | — | 0,016 | = | — 0,037 |
| Tłuszczu surowego . . . . . . . | 1,25 | — | 1,77 | = | + 0,52 |
| Pentozanów . . . . . . . . . . . | 0,36 | — | 0,292 | = | + 0,068 |
| Cukru bez rozłożenia kwasem octowym | 1,32 | — | 0,0 | = | — 1,32 |
| „ po rozłożeniu „ | 1,98 | — | 0,00 | = | — 1,98 |
| „ związanego z wapnem . . . . | 0,66 | — | 0,00 | = | — 0,66 |
| $CO_2$ . . . . . . . . . . . . | 29,03 | — | 31,39 | = | + 2,36 |
| Organatów . . . . . . . . . . . | 12,09 | — | 7,50 | = | — 4,59 |
| $SiO_2$ . . . . . . . . . . . . | 0,42 | — | 0,43 | = | + 0,01 |
| $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . . . . . . . . . | 2,67 | — | 2,91 | = | + 0,24 |
| CaO . . . . . . . . . . . . . | 51,86 | — | 54,06 | = | + 2,20 |
| MgO . . . . . . . . . . . . . | 0,61 | — | 0,54 | = | — 0,07 |
| $SO_3$ . . . . . . . . . . . . | 0,99 | — | 0,98 | = | — 0,01 |
| $P_2O_5$ . . . . . . . . . . . . | 1,37 | — | 1,20 | = | — 0,17 |
| Cl . . . . . . . . . . . . . | 0,041 | — | 0,052 | = | + 0,011 |
| $Fe_2(CO_3)_3$ . . . . . . . . . . | 4,87 | — | 6,89 | = | + 2,02 |
| $MgCO_3$ . . . . . . . . . . . | 0,513 | | — | | — |
| $CaCO_3$ . . . . . . . . . . . | 60,380 | — | 64,21 | = | + 3,33 |
| $CaSO_4$ . . . . . . . . . . . | 1,69 | — | 2,16 | = | + 0,47 |
| CaO związane z $CO_2$ . . . . . . . . | 33,70 | — | 35,98 | = | + 2,28 |
| „ „ „ organatami . . . . | 18,04 | — | 16,08 | = | — 1,96 |

Liczby te mówią same za siebie i bliższych wyjaśnień nie wymagają.

Jeżeli zreasumujemy otrzymane wyniki, to jako fakt nowy, dotychczas nie zaobserwowany, o ile mi wiadomo, nigdzie, zaznaczyć należy, że *wszystkie związki azotowe, znajdujące się w błocie, są nierozpuszczalne w alkoholu-eterze.* Związki te prawdopodobnie pochodzą z rozkładu nucleinów i białkanów. Ponieważ zjawisko to powtórzyło się przy wszystkich trzech błotach, prowadzonych zupełnie odmiennymi sposobami, można więc przypuszczać, że własność wyżej wymieniona może mieć widoki uogólnienia.

O ile okoliczności na to pozwolą, Centralne Laboratoryum Cukrownicze w przyszłej kampanii powtórzy znów kilka analiz błot, w celu uogólnienia zaobserwowanego zjawiska.

*Tablica analiz błot defeko-saturacyjnych z kampanii 1904/1905 r.*

W 100 cz. błota suchego znaleziono:

| | Ciał mineralnych | Ciał lotnych i organicznych | Ciał nierozpuszczalnych w HCl | N ogólny | N białkowy p. Sztutzera | N białkowy p. Rümplera | N propeptonowy p. Rümplera | N peptonowy p. Rümplera | N proteinowy razem p. Rümplera | N amoniakalny | N strącalny kwasem fosforo-wolframowym | N z różnicy | Reszta azotu | Białka | Tłuszczu | Pentozanów | $CO_2$ | Organaty |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Błoto po I saturacyi . | 57,19 | 42,81 | 1,91 | 0,212 | 0,163 | 0,189 | — | 0,26 | 0,215 | 0,023 | 0,0665 | 0,435 | 0,175 | 1,02 | 0,83 | 0,269 | 34,72 | 8,09 |
| Błoto po II saturacyi . | 59,08 | 45,92 | 0,898 | 0,169 | 0,039 | 0,168 | — | 0,003 | 0,171 | 0,0065 | 0,072 | 0,065 | 0,062 | 0,242 | 0,710 | 0,32 | 39,13 | 6,79 |
| Błoto po III saturacyi . | 57,13 | 42,87 | 0,492 | 0,139 | 0,036 | 0,104 | 0,002 | 0,034 | 0,140 | 0,0193 | 0,047 | 0,0277 | 0,058 | 0,225 | 1,45 | 0,078 | 36,87 | 6,00 |
| Błoto defekacyjne, otrzymane sposobem Siegerta, niesłodzone . | 64,77 | 35,23 | 4,99 | 0,371 | 0,213 | 0,237 | 0,0225 | — | 0,2595 | 0,0167 | 0,109 | 0,0923 | 0,047 | 1,33 | 1,47 | 0,64 | 2,65 | 32,58 |
| Błoto defekacyjne, otrzymane sposobem Siegarta, wysłodzone . | 65,02 | 34,98 | 5,37 | 0,505 | 0,336 | 0,365 | 0,079 | 0,061 | 0,505 | 0,067 | 0,223 | 0,156 | 0,121 | 2,10 | 3,10 | 0,47 | 3,05 | 31,27 |
| Błoto niewysłodzone, otrzymane z mączkarni separującej . | 58,87 | 41,13 | 1,82 | 0,419 | 0,171 | 0,195 | 0,051 | 0,0585 | 0,304 | 0,062 | 0,195 | 0,133 | 0,053 | 1,068 | 1,25 | 0,36 | 29,03 | 12,09 |
| Błoto wysłodzone, otrzymane z mączkarni separującej . . . . | 61,11 | 38,89 | 2,03 | 0,327 | 0,262 | 0,304 | 0,006 | 0,016 | 0,326 | 0,0068 | 0,042 | 0,0352 | 0,016 | 1,64 | 1,77 | 0,292 | 31,39 | 7,50 |

W 100 częściach błota absolutnie suchego znaleziono składników mineralnych:

| | $SiO_2$ | $Al_2O_3+Fe_2O_3$ | $Fe_2(CO_3)_3$ | CaO | $CaCO_3$ | CaO+Org. | $CaO+CO_2$ | MgO | $MgCO_3$ | $CaSO_4$ | $SO_3$ | $P_2O_5$ | Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Błoto po I saturacyi . . . . | 0,487 | 0,946 | 1,72 | 50,37 | 72,87 | 9,52 | 40,83 | 2,39 | 5,01 | — | 0,886 | 1,04 | 0,069 |
| Błoto po II saturacyi . . . . | 0,472 | 0,767 | 1,72 | 49,88 | 84,93 | 2,31 | 47,57 | 0,67 | 1,40 | — | 0,439 | 0,325 | 0,194 |
| Błoto po III saturacyi . . . . | 0,234 | 0,368 | 0,67 | 52,78 | 82,44 | 5,02 | 46,16 | 0,266 | 0,558 | 3,86 | 2,26 | 0,193 | — |
| Błoto niewysłodzone, otrzymane sposobem Siegerta . . . . | 2,60 | 2,94 | — | 56,04 | — | — | — | 0,933 | — | — | 0,72 | 1,24 | 0,052 |
| Błoto wysłodzone, otrzymane sposobem Siegerta | 2,97 | 2,22 | — | 56,56 | — | — | — | 0,644 | — | — | 0,943 | 0,96 | 0,084 |
| Błoto niewysłodzone, otrzymane z mączkarni separującej . . . | 0,424 | 2,67 | 4,87 | 51,86 | 60,38 | 18,04 | 33,70 | 0,61 | 0,513 | 1,69 | 0,99 | 1,37 | 0,041 |
| Błoto wysłodzone, otrzymane z mączkarni separującej . . . | 0,434 | 2,91 | 6,89 | 54,06 | 64,21 | 16,08 | 35,98 | 0,54 | 1,13 | 2,16 | 0,984 | 1,205 | 0,05 |

# O smarach używanych w cukrowniach.

Do niedawnego jeszcze czasu jedynymi smarami, używanymi w fabrykach, były oleje i tłuszcze pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Dopiero około r. 1850 po raz pierwszy zastosowano na dr. żel. austryacko-węgierskich smary pochodzące z odpadków ropy naftowej galicyjskiej, 20 lat później smary mineralne wprowadzono do Niemiec i w r. 1882 do nas na dr. żel. Warszawsko-Wiedeńskiej. Smary te były pochodzenia amerykańskiego. Do Rosyi i innych krajów smary mineralne wprowadzono jeszcze później. Dziś smary mineralne, dzięki swej dobroci i taniości, wyrugowały kompletnie oleje roślinne, zwłaszcza u nas, gdzie używa się przeważnie oleje kaukazkie, uznane w całej Europie za bardzo dobre, jako zawierające nieznaczne ilości parafiny.

Materyałem wyjściowym dla fabrykacyi smarów jest ropa naftowa, która po oddestylowaniu nizkowrzących części składowych, nafty i benzyny, pozostawia gęstą ciemną masę, która albo bezpośrednio używa się do smarowania, albo

też poddaje się frakcyonowanej destylacyi. Destylacyę uskutecznia się w próżni z parami wodnemi. Poszczególne frakcye poddaje się działaniu kwasu siarczanego, w celu usunięcia zanieczyszczeń, następnie działaniu powietrza, w celu usunięcia nieprzyjemnego zapachu poszczególnych frakcyi wskutek obecności ciał żywicznych. Otrzymane w ten sposób destylaty zobojętnia się, przemywa i suszy. Poszczególne frakcye oddziela się według ciężarów właściwych i punktów zapłonienia. Wskutek panującej dowolności w odbieraniu poszczególnych frakcyi, a następnie wskutek mieszania rozmaitych frakcyi, otrzymuje się niezwykle zmienny materyał. Zmienność ta jeszcze bardziej się potęguje przez mieszaninę smarów rozmaitego pochodzenia.

Są np. odbiorcy, żądający smarów amerykańskich, które poznaje się po ich kolorze zielonym. Ponieważ cena ich jest dosyć duża, mieszają więc smary te ze smarami rosyjskimi, w takich ilościach jednakże, aby kolor zielony był jeszcze wyraźny. Jeżeli do smarów tych dodamy dobre rosyjskie, to otrzymujemy smar, którego dobroć nie może być zakwestyonowana. Inaczej się dzieje, jeżeli do smaru takiego dodajemy rosyjski smar nieoczyszczony, wtedy produkt otrzymany jest szkodliwy do użycia.

Tem więc należy tłumaczyć obfitość różnego rodzaju smarów, spotykanych na rynkach handlowych. W krajach zachodnich stacye do badania materyałów technicznych postawiły dosyć surowe granice dla nazwy poszczególnego smaru. Postawiono granice, w jakich wahać się winna kwasowość smaru, %-wa zawartość żywicy, ciężaru właściwego, punktu zapłonienia i t. p.

U nas, niestety, pod tym względem panowały dowolne stosunki. Jedynie drogi żel. postawiły wymagania, jakim odpowiadać winien smar. Smar np. do części maszyn, chodzących w parze, winien być bezwodny, wolny od zmydlających się substancyi i kwasów mineralnych. Kwasów organicznych może zawierać do 0,01%. W eterze naftowym winien zupełnie się rozpuszczać, ciężar właściwy wahać się powinien od 0,890 do 0,940, zapalać się winien nie niżej 260° C.

W roku zeszłym postawiono przez Towarzystwo Techniczne w Baku normy, którym odpowiadać powinny nazwy poszczególnych smarów. Nomenklatura ta jest następująca:

Olej waselinowy, wrzecionowy, maszynowy, cylindrowy, wiskozyna albo walwolina.

Oleje te różnią się między sobą w ciężarach właściwych o 0,005, w punktach zapłonienia o 30°, w smarnościach i punktach zmarzania.

*Olej maszynowy* np. posiadać winien cięż. wł. od 0,905 do 0,911, p. zapł. 185—210° C., smarność w 50° C. 6—7,5°.

*Olej cylindrowy:* cięż. wł. 0,911 — 0,920, p. zapł. 210 — 215°, smarność w 50° C. 12,5.

*Walwolina:* cięż. wł. 0,925 — 0,935, p. zapł. 290 — 310° C., smarność w 100° C. 5.

Charakterystyka powyższych olejów jest jeszcze zbyt jednostronna. Nie

uwzględnia bowiem ona kwasowości, wpływu olejów bitumicznych, żywicy, ciał smolistych i innych substancyi.

Niemniej postawione wymagania są przynajmniej punktami, pozwalającymi mniej więcej oryentować się w dobroci smaru.

Bardziej celowe wymagania są postawione przez dr. żel. W.-Wiedeńską, która w r. 1885 postawiła następujące normy: 1) Do smarowania wszystkich powozów zarówno towarowych jak i osobowych używać należy olej ciemny kaukaski, t. zw. wagonowy, letni o cięż. wł. 0,907—0,912 i punkcie zapalności 160°, oraz zimowy o cięż. wł. 0,905—0,910 i p. zapal. 145°. 2) Do smarowania silników parowych i innych maszyn używać należy olej mineralny maszynowy kaukaski o cięż. wł. 0,906 i punkcie zapłonienia 210°. 3) Do smarowania cylindrów parowych używać należy olej rzepakowy w połączeniu z łojem. 4) Do zasilania maźnic parowozowych i tendrowych używać należy sabonaftę, czyli łój mineralny.

Olej wagonowy, a raczej odpadki naftowe nie powinny zawierać wody, t. j. po ogrzaniu do 120°, nie powinny burzyć się, nadto nie powinny wydzielać części stałych po odstaniu się przez 24 godzin. Olej maszynowy powinien być klarowny i zupełnie obojętny. Olej rzepakowy również powinien być klarowny i nie powinien zawierać żadnych domieszek oraz wolnych kwasów tłuszczowych więcej ponad 0,5°/₀, sabonafta powinna posiadać punkt topliwości nie niżej 36°, oraz winna mieć odczyn obojętny i po roztopieniu dawać ciecz klarowną.

Oprócz dróg żel., żadne inne instytucye i fabryki żadnych norm nie postawiły, a kupno smarów odbywa się tylko albo na zasadzie zaufania, jakie się ma do kupca, albo też na zasadzie danych praktycznych, jakie w ciągu kilku lub kilkunastu lat uprawomocniło użycie tego lub innego smaru. To też panujące obecnie stosunki na rynkach handlowych tego artykułu pozostawiają nieraz wiele do życzenia.

Jakkolwiek smary, pochodzące z kilku renomowanych fabryk miejscowych, stoją na wysokości zadania, to jednakże mniej sumienni fabrykanci dosyć bezwzględnie postępują w sprzedaży. W celach reklamy ozdabiają produkty te szumnemi, fantastycznemi, niekiedy znów dziwacznemi nazwami. Ciecze te nieraz już wyglądem i zapachem wzbudzają podejrzenie. Zdarzało mi się np. analizować olej, noszący nazwę tranu, a więc tłuszczu rybiego. Olej ten zawierał 96,5% olejów mineralnych, trochę mydła i wody. Ciecz ta zapachem przypominała zgniły ser i absolutnie nic nie miała wspólnego z tranami.

Znajduje się w handlu tłuszcz zwany łojem saturacyjnym, po zanalizowaniu okazało się, że jest zwykłą wazeliną, czyli tłuszczem mineralnym. Łój taki zawiera 98% olejów niezmydlających się.

Z drugiej znów strony smary jedne i te same noszą najróżnorodniejsze nazwy i ceny. Przy analizowaniu zdarzało się, że olej cylindrowy, walwolina imperial, lubrowalwina, walwolina orzeł, wiskozyna oznaczały jeden i ten sam smar. Smar Tovote'a nazywano również nazwą fantastyczną: madją. Tego rodzaju stosunki, panujące na naszych rynkach handlowych, oraz liczne skargi kupują-

cych skłoniły Laboratoryum nasze do bliższego zaznajomienia się z danym materyałem. W tym celu Laboratoryum Cukrownicze w ostatnich czasach wykonywało bezpłatnie analizy smarów dla cukrowni, łożących na utrzymanie Laboratoryum. W ciągu 1 $^1/_2$ roku czasu zanalizowano 64 próbek smarów różnego rodzaju, z wynikami analiz których chciałbym tu zaznajomić Sz. Panów.

Jednym z bardziej rozpowszechnionych smarów jest oleonafta, czyli olej maszynowy. Podług przepisów Towarzystwa Techników w Baku, smar ten winien posiadać cięż. wł. 0,905—0,911, punkt zapłonienia 185—215° C. i smarność 6—7,5°. Smar ten w cukrowniach używa się przedewszystkiem do smarowania zewnętrznych części maszyn i wszelkiego rodzaju łożysk maszynowych i pędniowych. Smarują więc oleonaftą korby pomp i maszyn, gniazda dolne przy wirówkach, krzyżulce i inne części maszyn. Oprócz tego w wielu fabrykach, oleonafta używa się do smarowania cylindrów pompy powietrznej, gazowej, sokowej i wodnej, oraz cylindrów maszyny parowej. Czy to jest właściwe, kwestya stoi jeszcze otworem? Według wskazówek Englera do cylindrów maszyn parowych, pracujących pod ciśnieniem 5—6 atm., winno się używać smaru, którego punkt zapłonienia nie jest niższy od 210° C., do cylindrów parowych, pracujących pod ciśnieniem 7—8 atm. nie niższy od 220° C., od 9—10 atm. 230° C., dla 11—12 atm. 240°, czyli każde 10° odpowiada dwom atmosferom.

Punkty zapłonienia 8 próbek oleonafty, analizowanej w Laboratoryum, wykazywały od 185 do 208° C.:

| | | |
|---|---|---|
| Cięż. wł. . . . . . . . . . . | 0,9044 | 0,9080 |
| Smarność . . . . . . . . . . | 5,4 | 13,5 |
| Żywicy . . . . . . . . . . | 0,08 | 0,92 |
| Kwasowość . . . . . . . . . | 0,01 | 0,14 |
| Popiołów . . . . . . . . . . | 0,004 | 0,032 |

Z powyższego więc widać, że żadna z analizowanych próbek oleonafty nie odpowiada warunkom, postawionym przez Englera, ponieważ punkt zapłonienia jest niższy niż 210°. Użycie więc oleonafty podług Englera właściwsze byłoby do zewnętrznych części maszyn, nie zaś do cylindrów i do pomp gazowych. Zresztą, według wymagań dróg żel. i wogóle wszelkich instytucyi, używających smary do cylindrów maszyn parowych, winno się używać smar, posiadający najmniej 260° C. Wprawdzie, według nowszych poglądów na punkt zapłonienia w olejach cylindrowych, specyalnej uwagi zwracać nie należy z tego względu, że w zamkniętych przestrzeniach inne są warunki zapalności. Ten pogląd jednakże nie jest panujący i dotychczas obraca się w sferze zagadnień teoretycznych.

Do smarowania parowych cylindrów powietrznych i wogóle części maszyn, pracujących pod ciśnieniem, używa się smarów ciemnych o wysokim punkcie zapłonienia, które w handlu noszą nazwy: walwoliny, walwoliny imperial ciemnej, lubrowalwiny, walwoliny orzeł, oleju cylindrowego excelsior i t. p.

Wszystkie tego rodzaju smary są to półpłynne ciecze czarne z niebieskawym lub zielonym odcieniem, składające się z 80% wyższych węglowodorów o wzorze $C_nH_{2n}$, zwanych naftenami. Węglowodory te są izomeryczne z węglo-

wodorami gromady etylenowej, wykazują własności nasyconych węglowodorów i uważane są za produkty węglowodorów benzolowych nasyconych. Oprócz tych ciał, zawierają one 10% węglowodorów aromatycznych i trochę związków tlenowych (np. kwasów naftenowych); podług przepisów Towarzystwa Techników w Baku, ciężar właściwy tych olejów winien wynosić od 0,925 do 0,935, punkt zapłonienia 290—310°.

Do przepisów tych stosowały się z 16-tu analizowanych jedynie 4 smary.

Odnośnie bliższej charakterystyki tych smarów da się powiedzieć, że kwasowość ich wynosiła od 0,0 do 0,12%, olejów bitumicznych od 24,1 do 86,5, żywicy rozpuszczalnej w 70% alkoholu od 0,17 do 0,64%.

Odnośnie smarów tego gatunku panują obawy co do ich użyteczności. Wiele fabryk i cukrowni nie używa ich, stosując zamiast nich łój biały, olej rzepakowy, lub oleje mieszane. W wielu wypadkach stosowaniu tego smaru stoją na przeszkodzie liczne wypadki, jakie powodowały smary tego gatunku. Smary te niezwykle łatwo nadają się do zafałszowań; zdarza się niekiedy, że mniej sumienni fabrykanci sprzedają jako walwolinę odpadki od oddestylowanych olejów. Odpadki te, zwane gudronami, posiadają znaczną ilość ciał bitumicznych, ciał żywicznych, szybko jełczeją, nie spełniając przez to swego zadania. Smar tego gatunku przysłany był do Laboratoryum, w celu zaopiniowania, czy może on powodować nadgryzanie cylindra. Smar ten posiadał punkt zapłonienia 306°, inne warunki były najzupełniej normalne, natomiast ciał bitumicznych zawierał 86,9%.

W Laboratoryum analizowano smar, noszący nazwę lubrowalwiny, którego punkt zapłonienia wynosił 151° C. Smar ten, przeznaczony do cylindrów maszyny parowej, mógłby się zapalić i mógłby zrujnować maszynę.

Jak należy być ostrożnym z tego rodzaju smarami, świadczą liczne wypadki, jakie zdarzają się z nimi. Znany mi jest wypadek, że pewien fabrykant, zwabiony taniością smaru, wbrew opozycyi personelu technicznego, polecił go używać. Smar ten jełczał i zapychał otwory dla pary skroplonej. Rezultatem tego było rozerwanie cylindra parowego.

Drugi wypadek niemniej charakterystyczny zdarzył się w jednej fabryce. Smar, idący do cylindrów, był najzupełniej odpowiedni, posiadał bowiem punkt zapłonienia 283°, ciał żywicznych 0,648. Smar ten jednakże zawierał niesłychanie subtelny proszek, który powodował grzanie się cylindra. Szybkie wynalezienie przyczyny przeszkodziło nieszczęściu. Charakterystycznem jest, że smar ten po przecedzeniu przez płótno był najzupełniej normalny.

W Niemczech odnośnie smarów tego gatunku postawione są następujące wymagania:

Smar ten powinien być bezwodny, wolny od zmydlających się substancyi i kwasów mineralnych. Kwasów organicznych winien zawierać najwyżej 0,01% na $SO_3$. Ciężar właściwy wynosić powinien od 0,890 do 0,940, punkt zapłonienia poniżej 260° C. W eterze naftowym powinien się rozpuszczać. Żywicy rozpuszczalnej w 70%-wym alkoholu powinien zawierać najwyżej 1%. U nas, niestety, pod tym względem panuje dowolność kompletna i w ocenianiu smaru trze-

ba na razie porównywać je z normami niemieckiemi albo kolejowemi. Postawienie norm dla tego rodzaju smaru jest rzeczą nadzwyczaj pilną.

Do smarowania cylindrów używa się olejów kompozycyjnych. Składają się one przeważnie z 70% oleju mineralnego i 30% oleju rzepakowego. Oliwa Lecera składa się z 85% oleju mineralnego i 15% oleju rzepakowego. Dodawanie oleju rzepakowego ma na celu podwyższenie punktu zapłonienia i smarności. Smary te, jako zbyt drogie, wychodzą coraz bardziej z użycia.

Duże zastosowanie ma cały szereg smarów stałych, znanych pod nazwą Stauffera, Tovote'a, Madja i t. d. Tłuszcze te używają się do smarowania tych części maszyn, które nie pozwalają używać olejów płynnych, gdyż wskutek położenia smarowanych części olej spływałby. Oprócz tego wielu praktyków, którzy użyteczność smaru oceniają podług ilości jego zużycia, oddają tym smarom pierwszeństwo i używają je nawet tam, gdzie użycie ich jest zbyteczne.

Smary te otrzymują się przez zmieszanie olejów mineralnych, żywicznych, tłuszczów, olejów tłuszczowych z żywicą, parafiną, mydłami żywicznemi lub tłuszczowemi, glicerynowemi, grafitem, talkiem lub tym podobnymi smarami.

Specyalny rodzaj tych smarów stanowią tłuszcze Tovote'a i Madja. Otrzymują się one w ten sposób, że 10—20% oleju rzepakowego, lnianego lub konopnego miesza się z 70—80% oleju mineralnego, poczem dodaje się sody lub mleka wapiennego w takiej ilości, by tłuszcze zamienić w mydło. Mieszaninę powyższą ogrzewa się do wrzenia. Utworzone mydło powoduje silną emulsyę, przekształcając smar płynny w stały. Jeżeli do powyższych smarów dodamy talk albo grafit, to własności smarne tego oleju zwiększają się. Dlatego też substancyi tych nie można uważać za falsyfikaty, raczej za substancye uszlachetniające smary. Skład chemiczny każdego takiego smaru jest utrzymywany w tajemnicy; dlatego też każdy taki smar wymaga specyalnej analizy.

W Laboratoryum naszem analizowano 7 próbek takiego smaru. Z analiz wypływa, że smary tego gatunku składały się z 7—12% mydła z mniej więcej 10% wody i reszty olejów mineralnych. Smary tego rodzaju podczas ogrzewania nie powinny się silnie burzyć i oddzielać warstwami.

Do smarowania łożysk kulkowych w wirówkach Westona używa się olej rycynowy. Olej ten wyciska się z nasion drzewa rycynowego (Ricinus communis), zawierających w sobie 50% oleju. Olej ten jest to gęsta ciecz, która na powietrzu coraz bardziej gęstnieje i ostatecznie przechodzi w stałą ciągnącą się masę. Na zimnie olej rycynowy osadza od 3 do 4% trójstearyny i trójrycynoleiny. Ciał niezmydlających się olej rycynowy zawiera od 0,3 do 0,37%. Do oznaczeń w oleju rycynowym niezbędne są: ciężar właściwy, smarność oraz punkt zapłonienia.

Ze wszystkich olejów tłuszczowych olej rycynowy posiada największy ciężar gatunkowy, wynosi on do 0,9609; smarność posiada on tak dużą jak walwolina, w 100° C. bowiem wynosi 3,0 — 3,4 i punkt zapłonienia prawie 300° C. O stopniu dobroci oleju rycynowego wnosi się z liczby zmydlenia i liczby jodowej.

Liczba zmydlenia jest to, jak wiadomo, ta ilość miligramów ługu potasowego, która niezbędna jest, aby zmydlić 1 *g* oleju. Wynosić ona powinna stosownie do dobroci oleju od 176 do 183.

W analizowanych przez Laboratoryum próbkach wynosiła ona od 173,8 do 183.

Liczba jodowa jest to ta ilość gramów jodu, który jest w stanie 100 *g* oleju zaabsorbować. Liczba ta wynosić powinna od 82 do 85. U nas wynosiła ona od 84,9 do 85,9.

Z wykonanych analiz uwidoczniła się jedna próbka oleju rycynowego, która zawierała 2,62% kwasowości. Ta okoliczność, jak również znajdywana cokolwiek zaniżka liczba zmydlenia świadczą, że i w oleju rycynowym mogą spotykać się anormalności. Łatwość kontrolowania, a z drugiej znów strony wysoka cena, jaką płacić należy za ten towar, powinny zmuszać do koniecznego analizowania towaru przed kupnem. Pracownia chemiczna da w tym wypadku zupełnie dokładną odpowiedź.

Pozostają jeszcze do omówienia łoje, które używa się przeważnie do uszczelnień, lub też do cylindrów parowych oraz do saturacyi.

Wysoka cena łoju w celach konkurencyjnych pobudza fabrykantów do fałszowania ich. Jakkolwiekbądź fałszowania te bezpośredniej szkody maszynom nie przynoszą, to jednakże przez dodawanie domieszek do łoju oszukuje się kupujących. Zwykle do łoju dodaje się stearyna. Analizowany np. łój zawierał 50% ciał niezmydlających.

Pozostają jeszcza do omówienia tłuszcze używane do zbijania i niszczenia piany w saturacyi lub wyparce. Do celów tych używa się zazwyczaj albo działania pary, lub gazu saturacyjnego, a gdy to nie pomaga, tłuszczu zwanego łojem. Łój ten bywa albo zwierzęcy, albo mineralny. Tworzenie się piany jest, jak wiadomo, powodowane wydobywaniem się cząsteczek pary, gazu z płynu, posiadającego powierzchnię o pewnym stopniu ciągłości i elastyczności. Cząsteczki gazu, wydobywszy się z takiego płynu, porywają cząsteczki płynu, które wskutek swojej ciągłości i elastyczności otaczają cząsteczkę gazu cienką powłoką, do której przyciąga się druga, trzecia i t. d., przeszkadzając oderwać się od siebie i ulotnić w przestrzenie. Czyste płyny takich własności nie posiadają. Czysta woda, ocet, gliceryna i inne płyny czyste pienienia nie powodują. Zmieszane ze sobą tworzą pianę. Dodany do takiego płynu olej tworzy cienką powłokę na powierzchni, która uwalnia cząsteczkę gazu od otaczającej powłoki płynu elastycznego i pozwala na równomierne odparowanie.

Nie każdy jednakże tłuszcz działa jednakowo. Tłuszcze pochodzenia zwierzęcego nie tylko nie zmniejszają pienienia, lecz, odwrotnie, zwiększają. Tłuszcze te bowiem podczas gotowania z sokiem alkalicznym zmydlają się, tworzą mydła, które przechodzą do soku, powiększając własności ciągłości i elastyczności płynu.

Dopiero znaczny nadmiar tych tłuszczów może przeszkodzić tworzeniu się piany. Do tego celu powinno się więc używać parafinę, olej parafinowy, wazelinę lub inne oleje mineralne niezmydlające się. W handlu, jako łój saturacyjny,

sprzedają waselinę techniczną. Używanie jej jest najzupełniej celowe. Natomiast nazywanie jej łojem, mogącym w błąd wprowadzić kupujących, jest najzupełniej błędne.

Oprócz powyższych smarów w Laboratoryum Cukrowniczem analizowano jeszcze kilka innych, które jednakże szerszego zastosowania w cukrownictwie nie posiadają.

Oto mniej więcej wszystko, co na zasadzie wykonanych 60 rozbiorów smarów da się wypowiedzieć. Oczywiście, zadaniem mojem nie było wyczerpanie przedmiotu, ku czemu nie jest miejsce i czas. Zadaniem mojem było zwrócenie uwagi Szanownych Panów na te anormalności, jakie wytworzyły się w handlu i traktowanie smarów wskutek panującej dowolności wśród ich fabrykantów. Zadaniem mojem wreszcie było zwrócenie uwagi na tę okoliczność, że w kupnie smarów pracownia chemiczna może być bardzo użyteczna.

## II. Prace w kwestyi sacharynowej.

Działalność Laboratoryum Cukrowniczego w kwestyi stosowania sacharyny do napojów i produktów spożywczych w roku ubiegłym nieco osłabła. Ważne wypadki polityczne, odgrywające się w roku ubiegłym, zajęły uwagę społeczeństwa tak dalece, że zwracanie jego uwagi na kwestyę sacharynową uważaliśmy za najzupełniej bezcelowe. Dlatego też w roku ubiegłym nie kontynuowaliśmy akcyi publicystycznej w dziennikach miejscowych, nie ogłaszano artykułów popularnych w kwestyi sacharyny. Cała działalność ograniczyła się jedynie do wykonania 88-iu analiz próbek napojów i produktów spożywczych. Rezultatem tych badań było ponowne stwierdzenie, że sacharynę stosują do słodzenia wód owocowych, soków owocowych, piw zwyczajnych, lemoniad. Natomiast w ciastkach, karmelkach, cukierkach, lodach sacharyny znajdować się nam nie udawało. Również w roku bieżącym znajdowano barwniki anilinowe, używane do barwienia t. zw. soków owocowych.

Tabliczka, załączona poniżej, charakteryzuje bliżej dokonane rozbiory:

| Nazwa produktu spożywczego lub napoju | Ilość prób | Znalez. w próbach: Sacharyny | Cukru | Syropu kartoflan | UWAGI |
|---|---|---|---|---|---|
| Wody owocowe | 8 | 4 | 4 | — | |
| Ciastka | 13 | — | 13 | — | |
| Czekolady | 4 | — | 4 | — | |
| Soki owocowe | 28 | 23 | 2 | 7 | |
| Esencye owocowe | 3 | — | — | — | Znajdowano olejki eteryczne i barwnik anilinowy. |
| Piwa | 14 | 4 | — | — | Sacharynę znajdowano w piwach zwyczajnych ciemnych. |
| Lemoniady | 3 | 2 | 1 | — | |
| Lody | 5 | — | — | — | |
| Karmelki | 6 | — | 6 | 6 | |
| Chałwa | 4 | — | — | — | |

## III. Prowadzenie zajęć laboratoryjnych dla praktykantów-cukrowników.

W r. 1905 pracowało w charakterze praktykantów 8 mężczyzn — 7 mężczyzn i 1 kobieta. Pracujący w charakterze praktykantów, z wyjątkiem dwóch,

byli osobami z wykształceniem uniwersyteckiem lub politechnicznem. Praktyka w Laboratoryum nie była jednolita. Stosowała się ona do uzdolnień i wiadomości poszczególnego praktykanta. Gdy jedni zaznajamiali się z metodami rozbiorów chemiczno-cukrowniczych i metodami analiz technicznych (węgla, wody, nawozów sztucznych, smarów), inni otrzymywali bardziej samodzielne roboty. Od praktykantów drugiej kategoryi opłat nie pobierano. W charakterze praktykantów pierwszej kategoryi pracowało 6 osób w ciągu 9-ciu miesięcy razem, w charakterze pracowników drugiej kategoryi pracowały 2 osoby w ciągu 4-ch miesięcy razem.

## IV. Dział ekspertyz.

W ciągu roku sprawozdawczego zażądano od Laboratoryum Cukrowniczego wyjaśnień w następujących kwestyach:

1) Cukrownia „X" zażądała wykazania przyczyn utrudnionego gotowania soków i cukrzyc. W tym celu wykonano szczegółowy rozbiór odnośnych cukrzyc, soków gęstych i rzadkich i, jakkolwiek na zasadzie dokonanych rozbiorów odpowiedzi konkretnej dać nie zdołano, to jednakże praca ta dała powód do wygłoszenia referatu na posiedzeniu Sekcyi Cukrowniczej w dniu 21 stycznia 1905 r., p. t.: „O chemicznych czynnikach utrudnionego gotowania cukrzyc". Referat ten pomieszczono w całości w sprawozdaniu niniejszem na str. 12.

2) Towarzystwo komandytowe „Y" przysłało spirytus skażony zapomocą smoły drzewnej do stwierdzenia, czy spirytus ten przy pomocy łatwych sposobów da się oczyścić. Celem tej pracy miało być stwierdzenie, że do skażania spirytusu można używać smołę drzewną, przez co spirytus zyskuje na wartości cieplnej, gdyż smoła drzewna posiada bardzo dużą wartość cieplną. Spirytus taki, użyty do motorów lub ogrzewania, byłby bardzo odpowiedni.

Spirytus ten podczas destylacyi bezpośredniej dał następujące frakcye:

| | | |
|---|---|---|
| w 77—78° . . . | 46 % | destylatu silnie cuchnącego |
| „ 78—78,75° . . | 35 „ | „ „ |
| „ 78—81,2° . . | 18 „ | „ bardziej cuchnącego |
| pozostało . . . . | 1 „ | płynu ciemnego, niezwykle cuchnącego. |

Po dodaniu do 4-ch części alkoholu skażonego 6 cz. wody, wydzieliło się 8,8% ciał oleistych. Alkohol zemulsował się. Po pięciokrotnej destylacyi z wapnem alkoholu oddzielonego od oleju zapomocą wody otrzymano w 77—78° C. 50% destylatu, który zdradzał silny zapach alkoholu i cokolwiek benzolu. Smołę drzewną więc Laboratoryum uznało za niezdatną do skażania spirytusu.

3) Wynalazczyni „Z" zażądała od Laboratoryum Cukrowniczego wydania opinii odnośnie jej patentu. Wynalazek ten polega na stosowaniu do defekacyi zamiast dużej ilości mleka wapiennego, niewielką ilość (2%) mieszaniny w stosunku 1 : 1 wapna niegaszonego w proszku ze zmieloną cegłą. Doświadczenia wykonano dwukrotnie. Przeprowadzono je w sposób następujący:

2,1 *l* soku, otrzymanego przez sprasowanie miazgi buraczanej, rozdzielono na 3 części i zagrzano na kąpieli wodnej każdy z nich do 80° C.

700 *cm*³ soku Nr. 1, po otrzymaniu temperatury 80° C., zadano 115 *cm*³ mleka wapiennego o ciężarze 18° Bé. Po dodaniu wapna temperatura spadła do 72° C., doprowadzono więc temperaturę soku do 30° C. i po dokładnem wymieszaniu odsaturowano do alkaliczności 0,0364.

700 *cm*³ soku Nr. 2 ogrzanego do 80° C. zadano 10,5 *g* sproszkowanego wapna niegaszonego. Temperatura podniosła się do 85° C. Po wymieszaniu i spadku temperatury do 80° C., odsaturowano do alkaliczności 0,0364.

700 *cm*³ soku Nr. 3 ogrzanego do 80° C. zadano 21 *g* preparatu wynalazczyni (mieszaniny wapna niegaszonego i cegły mielonej w stosunku 1 : 1). Temperatura podniosła się do 85° C. Po spadku do 80° C. i dokładnem wymieszaniu, sok odsaturowano do alkaliczności 0,0364.

Sok otrzymany z prasowania miał skład następujący:

Bx. 16,3, cuk. 14,6, czyst. 89,57.

Sok po saturacyi:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1 | Bx. 14,9, | cuk. 14,0, | czyst. 94,27, | barwa 14,36, | popioły 0,258 |
| „ 2 | „ 16,6, | „ 15,35, | „ 92,27, | „ 18,30, | „ 0,204 |
| „ 3 | „ 16,9, | „ 15,65, | „ 92,60, | „ 24,50, | „ 0,334 |

Jak widać z powyższego doświadczenia, soki otrzymane sposobem patentowanym są bardziej skoncentrowane, lecz za to czystość ich jest mniejsza, natomiast barwa i ilość popiołów większa. Zaznaczyć należy, że otrzymano ładne błoto. Wyniki więc doświadczenia odnośnie wartości wynalazku dały rezultaty ujemne.

Ekspertyzę dokonano w obecności i przy współudziale wynalazczyni i jej laboranta.

4) Cukrownia „Z" przysłała do analizy olej cylindrowy, używany do smarowania pompy powietrznej w kampanii 1904/5 r. Po otwarciu cylindra okazało się, że we wszystkich wolnych miejscach cylindra utworzyła się twarda czarna masa, która wypełniła szczelnie wolne miejsca. Postawiono zapytanie, jaka przyczyna była stwardnienia oleju.

Analiza oleju była następująca:

| | |
|---|---|
| Ciężar właściwy . . . . | 0,9162 |
| Punkt zapłonienia . . . . | 247° C. |
| „ zapalności . . . . | 286° C. |
| Olejów niezmydlających się . | 99,65 % |
| Mydła . . . . . . . . . | 0,525 „ |
| Ciał bitumicznych . . . . | 24,1 „ |
| Liczba jodowa . . . . . | 14,5 |
| Kwasowość ($SO_3$) . . . . | 0,03 % |
| Kwasów mineralnych . . . | nic |
| Żywicy . . . . . . . | nie wykryto |
| Zanieczyszczeń mechaniczn. | niema |
| Jełczenia . . . . . . . | nie wykazuje. |

Analiza masy suchej:

| | |
|---|---|
| Popiołów . . . . . . | 6,23 % |
| Związków organicznych | 93,77 |

W 100 cz. popiołów znaleziono:

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ + piasku . . . . | 8,80 |
| $Sb_2O_3$ . . . . . . . | 0,46 |
| CuO . . . . . . . . | 12,50 |
| $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . . . . | 62,30 |
| CaO . . . . . . . . . | 1,10 |
| MgO . . . . . . . . | 0,73 |
| $K_2O + Na_2O$ . . . . . . | 0,38 |

Analiza chemiczna oleju nie wykazuje żadnych szkodliwych własności i dlatego olej ten uznaliśmy za zupełnie zdatny do smarowania, przypisując natomiast winę stwardnienia ubocznym zewnętrznym przyczynom.

## V. Dział analityczny.

W roku sprawozdawczym dokonano ogółem 123 analizy.

| | |
|---|---|
| Analiz cukrowniczych dokonano | 16 |
| „ węgla | 12 |
| „ torfu | 13 |
| „ smaru | 40 |
| „ wapniaka i glinek | 7 |
| „ wody | 5 |
| „ różnych | 9 |
| Sprawdzań instrumentów fizycznych | 7 |

***Analizy cukrownicze.*** Z produktów cukrowniczych analizowano soki rzadkie, gęste, cukrzyce, melasy, mączki żółte, pasze cukrowe i melasowe.

| | |
|---|---|
| Soków rzadkich, gęstych i cukrzyc analizowano | 6 |
| Pasz melasowych | 2 |
| „ cukrowych (cukrzanek) | 3 |
| Melasów | 3 |
| Mączek żółtych | 2 |

***Analizy węgla i torfu.*** W analizach węgla i torfu żądano przeważnie oznaczeń popiołów i wartości opałowej sposobem kalorymetrycznym. Jedynie jeden klient zażądał szczegółowej analizy popiołów torfu, wziętych z rozmaitych warstw. Torf ten pochodził z Polesia. Ponieważ żądania takich robót zdarzają się niezwykle rzadko, podaję na str. 56 tablicę analiz.

Analizowany węgiel zawierał następujące ilości ciepłostek w 100 cz. węgla absolutnie suchego:

| Popiołu | Ilość ciepłostek | Popiołu | Ilość ciepł. |
|---|---|---|---|
| 1) 4,49 % | 7019,7 kalorymetrycznie | 6) 7,77 | 6943,5 |
| | 7095,3 {C = 75,72, H = 4,89, wz. Dulonga} | 7) 8,76 % | 6550 |
| | | 8) 9,77 | 6711,2 |
| 2) 4,58 „ | 7794,8 (antracyt) | 9) 9,77 {C = 72,25, H = 4,65, S = 0,89} | 6738 |
| 3) 4,61 „ | 7018,8 kalorymetrycznie | | |
| | 6955,15 {C = 75,05, H = 4,65, wz. Dulonga} | 10) 9,79 | 6643,7 |
| | | 11) 18,41 | 6101,3 |
| 4) 6,48 „ | 6819,9 | | |
| 5) 7,64 „ | 6898,4 | | |

Oznaczenia wartości opałowej dokonywano kalorymetrycznie, jedynie na specyalne żądanie oznaczano ze wzoru Dulonga (tabl. I).

***Nawozy sztuczne.*** Do rozbioru przesyłano próby tomasówek, superfosfatu, soli potasowych, kainitu i t. p. W roku sprawozdawczym analizowano kainit z Kałusza, którego analizę podajemy poniżej:

| | Kainit z Kałusza | | Kainit stassfurtski |
|---|---|---|---|
| Wody | 4,602 | | — |
| $Fe_2O_3+Al_2O_3$ | nie znal. | | — |
| CaO | 1,440 | | — |
| MgO | 8,859 | | — |
| $K_2O$ | 11,786 | | — |
| $Na_2O$ | 17,702 | $H_2O$ | 12,7 |
| $SO_3$ | 19,070 | $K_2O$ | 12,4 |
| $P_2O_5$ | nie znal. | Cl | 37,0 |
| Związków żelazawych | ślady | $H_2SO_4$ | 13,0—14,6 |
| Cl | 27,068 | | — |
| Organatów nierozpuszczaln. | 1,598 | Nierozpuszcz. | 0,8 |
| Związków mineralnych nierozpuszczalnych | 10,202 | KCl | 2,0 |
| NaCl | 37,94 | NaCl | 34,6 |
| $K_2SO_4$ | 21,78 | $K_2SO_4$ | 21,3 |
| $CaSO_4$ | 3,49 | $CaSO_4$ | 1,7 |
| $MgCl_2$ | 5,46 | $MgCl_2$ | 12,4 |
| $MgSO_4$ | 19,25 | $MgSO_4$ | 14,5 |

***Smary.*** W roku sprawozdawczym zanalizowano smarów 40. Nacisk specyalny, kładziony na tę kwestyę, miał na celu bliższe zoryentowanie się w kwestyi smarów używanych w cukrowniach. Na zasadzie dokonanych analiz wygłoszono dnia 21 czerwca 1905 r. referat w Sekcyi Cukrowniczej, p. t.: „O smarach, używanych w naszych cukrowniach“. Referat ten zamieszczono w całości na str. 43. Ulegając życzeniom, wypowiadanym z wielu stron od kolegów chemików, Laboratoryum zamierza wkrótce ogłosić drukiem opis metod, używanych do analizy smarów. Praca ta jest już w biegu.

Analizy smarów streszczają się w tabl. II i III.

***Analizy różne.*** Z analiz różnych dokonano rozbioru meteorytu, nadesłanego przez pewnego obywatela z Lubelskiego.

Skład chemiczny jego był następujący:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 8,37 % | MgO | 3,67 |
| $Fe_2O_3$ | 71,62 | $P_2O_5$ | 6,17 |
| $Al_2O_3$ | nic | $K_2O$ | 0,88 |
| CaO | 3,02 | $Na_2O$ | 1,06 |
| MnO | 0,55 | | |

Kierownik Laboratoryum *Dr. Leon Nowakowski.*

Asystent *Janusz Muszyński.*

*Tablica I. Popioły torfów.*

| | Torf № 1 | | Torf № 2 | | Torf № 3 | | Torf № 4 | | Glinka biała | | Torf № 6 | | Torf № 7 | | Ziemia № 8 | | Ziemia № 9 | | Ziemia № 10 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | w 100 cz. torfu suchego | w warstwie torfu 20 *cm* grubej, 1 *ha* obsz. *kg* | w 100 cz. torfu suchego | w warstwie torfu 20 *cm* grubej, 1 *ha* obsz. *kg* | w 100 cz. torfu suchego | w warstwie torfu 20 *cm* grubej, 1 *ha* obsz. *kg* | w 100 cz. torfu suchego | w warstwie torfu 20 *cm* grubej, 1 *ha* obsz. *kg* | w 100 cz. torfu suchego | w warstwie torfu 20 *cm* grubej, 1 *ha* obsz. *kg* | w 100 cz. torfu suchego | w warstwie torfu 20 *cm* grubej, 1 *ha* obsz. *kg* | w 100 cz. torfu suchego | w warstwie torfu 20 *cm* grubej. 1 *ha* obsz. *kg* | w 100 cz. torfu suchego | w warstwie torfu 20 *cm* grubej, 1 *ha* obsz. *kg* | w 100 cz. torfu suchego | w warstwie torfu 20 *cm* grubej, 1 *ha* obsz. *kg* | w 100 cz. torfu suchego | w warstwie torfu 20 *cm*, grubej, 1 *ha* obsz. *kg* |
| Wody. . . | 74,2 | — | 58,00 | — | 52,00 | — | 52,40 | — | 37,03 | — | 65,70 | — | 56,70 | — | 0,82 | — | 14,35 | — | 42,40 | — |
| Popiołów. . | 1,99 | 40918 | 9,98 | — | 19,35 | — | 18,29 | — | — | — | 8,35 | — | 9,68 | — | — | — | — | — | 28,52 | — |
| $SiO_2$ . . . | 0,55 | 11253 | 6,86 | 157917 | 13,72 | 328456 | 12,68 | 319536 | 0,63 | 27946 | 5,48 | 125053 | 4,11 | 96585 | 89,93 | 4368799 | 64,83 | 3129992 | 24,99 | 666733 |
| $Al_2O_3+Fe_2O_3$ | 0,55 | 11253 | 1,34 | 30846 | 3,34 | 79959 | 1,78 | 44856 | 1,68 | 74524 | 1,45 | 33089 | 0,77 | 18095 | 0,693 | 336659 | 9,37 | 452383 | 1,86 | 49624 |
| CaO . . . | 0,68 | 13912 | 1,15 | 26473 | 1,28 | 30648 | 2,31 | 58212 | 30,43 | 1349874 | 1,04 | 23732 | 2,87 | 67445 | 0,53 | 25747 | 2,21 | 106693 | 1,01 | 26946 |
| MgO . . . | 0,06 | 1227 | 0,11 | 2532 | 0,10 | 2394 | 0,14 | 3528 | 0,52 | 23067 | 0,10 | 2282 | 0,27 | 6345 | 0,60 | 29148 | 0,97 | 46831 | 0,14 | 3735 |
| $K_2O$ . . . | 0,04 | 818 | 0,09 | 2071 | 0,04 | 957 | 0,06 | 1512 | 0,05 | 2218 | 0,02 | 456 | 0,06 | 1410 | 0,20 | 9716 | 0,12 | 5793 | 0,02 | 533 |
| $Na_2O$ . . . | 0,07 | 1432 | 0,11 | 2532 | 0,22 | 5266 | 0,44 | 11088 | 0,39 | 17300 | 0,12 | 2738 | 0,41 | 9635 | 0,13 | 6315 | 0,39 | 18829 | 0,04 | 1067 |
| $P_2O_5$ . . . | 0,05 | 1023 | 0,15 | 3453 | 0,21 | 5027 | 0,15 | 3780 | nic | — | 0,11 | 2510 | 0,13 | 3055 | — | — | 0,41 | 19794 | 0,13 | 3468 |
| C. właściwy. | 1,023 | — | 1,151 | — | — | — | 1,200 | — | 2,218 | — | — | — | — | — | 2,429 | — | 2,414 | — | 1,334 | — |

*Tablica II. Smary mineralne.*

| | Nazwa smaru | Ciężar właściwy | Punkt zapłonienia | Punkt zapalności | Smarność | Mechaniczne zanieczyszczenie | Kwasowość $SO_3$ | Kwasów mineralnych | Żywica podług Storcha | Popiołów | Olejów bitumicznych | Ciał niezmydlających się | Wyciąg 70% alk. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1) | Oleonafta . . . . | 0,9059 | 205 | 239 | 7,6 (50°C) | nic | 0,11 | nic | nic | 0,016 | nic | 97% | — | |
| 2) | „ . . . . | 0,9056 | 207 | 234 | 6,75 (50°C) | nic | — | nic | nic | nic | 7,5 | 97,0 | — | |
| 3) | „ . . . . | 0,9080 | 204 | 226 | 8,15 (50°C) | nic | 0,01 | nic | znaleziono | 0,032 | nic | — | 0,08 | |
| 4) | „ . . . . | 0,9050 | 188 | 209 | 13,5 (50°C) | nic | 0,04 | nic | nic | nic | nic | — | 0,18 | |
| 5) | „ . . . . | 0,9070 | 208 | 234 | 7,4 (50°C) | 0,231 | — | — | znaleziono | nic | nic | — | 0,1269 | Polaryzacya + 5,5 |
| 6) | „ . . . . | 0,9059 | 214 | 239 | 5,79 (50C) | nic | 0,023 | — | nic | nic | nic | — | 0,57 | „ + 5,6 |
| 7) | Olej mineralny . . | 0,9044 | 202 | 226 | 5,4 (50°C) | — | 0,006 | nic | nic | 0,014 | nic | — | 0,57 | „ + 3,8 |
| 8) | Olej maszynowy . | 0,9080 | 200 | 223 | 6,5 (50°C) | — | 0,081 | — | nic | nic | — | — | 0,92 | Mydła 0,63. |
| 9) | Olej cylindrowy. . | 0,9004 | 306 | 344 | 6,1 (100°C) | 0,33 | 0,064 | nic | — | 0,1 | 86,9 | — | — | Smar ten powodował w kotł. par. kam. kotł. |
| 10) | Walwolina ciemna . | 0,9162 | 247 | 286 | — | nic | 0,03 | nic | nic | — | 24,1 | 99,65 | — | Mydła 0,525. |
| 11) | Lubrowalwina . . | 0,9252 | 257 | 289 | 5,0 (100°C) | nic | 0,087 | nic | nic | 0,148 | 4,65 | — | 0,22 | |
| 12) | „ . . | 0,9202 | 151 | 204 | 3,09 (100°C) | nic | 0,126 | — | znaleziono | 0,05 | 34,8 | — | 0,64 | Zakwalifikowano, jako smar niezdatny. |
| 13) | „ . . | 0,9275 | 251 | 290 | 3,55 (100°C) | 0,09 | 0,0096 | nic | znaleziono | 0,490 | 44,3 | — | 0,17 | |
| 14) | Walwolina ciemna . | 0,9250 | 293 | 331 | 4,15 (100°C) | 0,124 | 0,078 | nic | znaleziono | 0,015 | 26,8 | — | 0,72 | |
| 15) | „ jasna . | 0,9130 | 276 | 320 | 3,47 (100°C) | — | 0,036 | nic | — | 0,368 | — | — | — | Mydła 4,23 |
| 16) | Olej cylindrowy . | 0,9368 | 260 | 309 | — | nic | 0,023 | nic | — | 0,442 | 57,6 | — | 0,272 | |
| 17) | „ „ . | 0,9045 | 318 | 355 | 5,4 | nic | 0,018 | nic | — | 0,181 | 82,2 | — | 0,090 | |
| 18) | Waselina . . . . | 0,8966 | 191 | 235 | 4,6 | nic | 0,0012 | nic | — | 0,15 | — | — | — | Punkt topliwości 26°. |
| 19) | „ . . . . | 0,9020 | 203 | 234 | 1,55 (100°C) | nic | 0,003 | nic | znaleziono | 0,03 | 2,8 | 95,7 | — | |
| 20) | Sebonafta . . . . | 0,899 | 196 | 228 | 1,82 (100°C) | nic | 0,037 | — | — | 0,020 | nic | — | 0,06 | |
| 21) | Waselina . . . . | 0,9004 | 199 | 207 | 1,51 (100C) | nic | 0,015 | — | — | 0,004 | — | — | 1,292 | Pun. topliwości 30°C. |

*Tablica III. Smary mieszane, roślinne i zwierzęce.*

| Nazwa smaru | Ciężar właściwy | Punkt zapłonienia | Punkt zapalności | Liczba zmydlenia | Liczba jodowa | Smarność | Olejów nie-zmydlaj. się | Kwasów $SO_3$ | Popiołów | Zanieczysz. mechanicz. | Żywicy podług Storcha | Punkt topliwości | Mydła | Kwasów mineralnych | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 22) Tłuszcz Tovote'a | — | — | — | 22,9 | 16,4 | — | 73,4 | — | 2,18 | — | — | 70 - 80° | 10,6 | — | |
| 23) „ „ | 0,9052 | — | — | 24,7 | 18,5 | — | 93,8 | 0,087 | 2,00 | — | — | — | 11,79 | nic | $SiO_2 = 0,01$ $CaO = 1,56$ |
| 24) „ „ | 0,892 | — | — | 16,9 | 21,5 | — | 90,1 | 0,097 | 1,74 | nic | — | — | 10,29 | nic | $SiO_2 = 0.01$ $Ca = 1,11$ |
| 25) „ „ | 0,917 | — | — | 24,0 | 16,2 | — | 91,1 | nic | 3,44 | nic | — | — | 11,48 | — | $SiO_2 = 0,02$ $CaO = 1,11$ |
| 26) Olej rycynowy | 0,9598 | 292 | 327 | 173,8 | 84,9 | 19,0 (50°C) | 1,1 | — | nic | — | — | — | — | nic | |
| 27) „ „ | 0,9609 | 292 | 325 | 183,2 | 85,9 | — | 0,31 | 0,14 | — | — | — | — | — | nic | |
| 28) „ „ | 0,9580 | 289 | 323 | 185,8 | 85,1 | 3,40 (100°C) | nic | 0,181 | nic | 0,09 | — | — | nic | nic | |
| 29) „ „ | 0,9580 | 289 | 319 | 184,8 | 84,5 | 3,3 | 0,45 | 0,20 | — | 0,71 | — | — | nic | nic | |
| 30) „ „ | 0,9550 | 248 | 276 | 185,8 | 85,4 | 3,15 | 1,64 | 2,62 | 0,07 | 0,22 | — | — | nic | nic | Uznano za niezdatny do smarow. |
| 31) „ „ | 0,9575 | 283 | 318 | 184,7 | 85,8 | 3,15 | 1,18 | 0,322 | 0,006 | — | nic | — | — | nic | |
| 32) „ „ | 0,9597 | 294 | 332 | 182,1 | 85,5 | 2,83 | — | 0,228 | — | — | — | — | — | nic | |
| 33) Oliwa Gallipoli | 0,9144 | 274 | 344 | 176,9 | 86,9 | 3,58 | — | 0,528 | — | — | — | — | — | ślady | |
| 34) „ „ | 0,9146 | 278 | 352 | 188,2 | 86,8 | 3,62 | — | 0,422 | — | — | — | — | — | ślady | |
| 35) Oliwa do pal. | 0,9054 | 206 | 245 | — | — | — | 61,7 | 1,72 | — | — | — | — | — | znaleziono | |
| 36) Łój . . . . | 0,9210 | 303 | 343 | 169,1 | 125,1 | — | 0,24 | 0,185 | 0,025 | 1,14 | — | 80° | 1,73 | nic | |
| 37) „ . . . . | 0,9180 | 242 | 280 | 172,8 | 124,7 | — | 0,51 | 1,21 | — | 0,61 | — | 65° | 14,25 | znaleziono | Uznano za niezdat. |
| 38) „ barani . | — | 282 | 347 | 194,7 | 43,6 | — | 0,233 | 0,382 | 0,0107 | nic | — | 41—52° | nic | nic | |
| 39) Oliwa Malaga | 0,8999 | 177 | 200 | 8,00 | 21,2 | 3,11 | 93,7 | 0,184 | 0,004 | 0,805 | znaleziono | — | nic | — | W 70° alkoh. rozpuszcza się 1,03% |

# Sprawozdanie z obrotu funduszów

wykazuje za rok 1904/5

*W przychodzie:*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Składki od 24 cukrowni po 0,08 kop. od produkcyi użytecznej podług prawa 1903 r. | rub. | 3 855 | kop. | 16 |
| Subsydyum Wszechr. Tow. Cukr. | „ | 4 000 | „ | — |
| Za udział w konkursie | „ | 150 | „ | — |
| Wpływ od różnych za analizy | „ | 694 | „ | 44 |
| Razem | rub. | 8 699 | kop. | 60 |

*W rozchodzie:*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Pensye i deputaty | „ | 3 033 | „ | 35 |
| Lokal, gaz i opał | „ | 822 | „ | 02 |
| Wydatki ogólne i administracya | „ | 792 | „ | 85 |
| Materyały | „ | 542 | „ | 95 |
| Utrzymanie Stacyi Rolnej | „ | 3 492 | „ | 42 |
| Przewyżka dochodu | „ | 16 | „ | 01 |
| Razem | rub. | 8 699 | kop. | 60 |

# Bilans w d. 1 lipca 1905 roku.

*Stan czynny.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Kasa | rub. | 565 | kop. | 95 |
| Wartość pierwotna inwentarza | „ | 8 932 | „ | 15 |
| Nowe nakłady | „ | 876 | „ | 16 |
| Koszt urządzenia Stacyi Rolnej | „ | 1 079 | „ | 52 |
| Należność za analizy | „ | 213 | „ | 50 |
| Zaległe składki | „ | 2 022 | „ | 34 |
| Dłużnicy | „ | 109 | „ | 42 |
| Razem | rub. | 13 799 | kop. | 04 |

*Stan bierny.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fundusz założycieli | rub. | 8 780 | kop. | 97 |
| „ zasobowy | „ | 2 416 | „ | 91 |
| Sekcya cukrownicza | „ | 1 000 | „ | — |
| Należność różnym | „ | 1 585 | „ | 15 |
| Przewyżka dochodu | „ | 16 | „ | 01 |
| Razem | rub. | 13 799 | kop. | 04 |

Warszawa, w styczniu 1906 r.

**Zarząd Laboratoryum Cukrowniczego.**

Podpisano: *B. Broniewski, T. Jewniewicz, M. Łebkowski, H. Natanson, L. Pannenko, T. Rutkowski.*